위대한 김일성동지와 김정일동지는
영원히 우리와 함께 계신다

김일성종합대학학보

화 학

제65권

JOURNAL OF **KIM IL SUNG** UNIVERSITY

Chemistry Vol. 65 No. 4



김일성종합대학출판사

4

주체108(2019)

김일성종합대학학보 주체108(2019)년 제65권 제4호

화 학 (루계 제578호)

차 례

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

이수소린산알루미니움의 합성에 미치는 인자들의 영향

장진혁, 윤준

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《철광산들의 생산능력을 확장하고 전극, 합금철, 내화물생산기지를 튼튼히 꾸려 금속공업의 물질기술적토대를 더욱 강화하여야 합니다.》

현재 내화물분야에서는 부정형내화물에 대한 연구가 많이 진행되고있으며 이에 따라 전기로, 정련남비, 중간쇠물남비 등이 일체식내화재료로 안붙임되고있다.

일체식내화재료개발에서 절실하게 제기되는것은 결합제문제를 옳게 해결하는것이다.

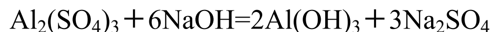
일체식내화재료에 리용되는 결합제들로는 알루미나세멘트, 린산염, 류산염, 물유리, 마이크로실리카겔 등이 있는데 1 500℃의 높은 온도에서도 자기의 결합세기를 그대로 유지하는것은 린산염결합제로 알려져있다.[1－3] 특히 린산알루미니움결합제는 각종 산화물과 반응하여 물질립자사이의 결합점결성과 경화성을 높이는 성질을 가지고있다.

우리는 수산화알루미니움과 린산을 리용하여 이수소린산알루미니움을 합성하고 여러가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

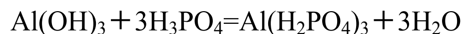
실 험 방 법

시약으로는 $Al_2(SO_4)_3$(분석순), H_3PO_4(99%), NaF(분석순), 1mol/L NaOH를 리용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



$$Al_2(SO_4)_3+6NaOH=2Al(OH)_3+3Na_2SO_4$$



$$Al(OH)_3+3H_3PO_4=Al(H_2PO_4)_3+3H_2O$$

류산알루미니움에 1mol/L NaOH를 pH가 5～6이 될 때까지 첨가한다. 침전물을 수류뽐프로 흡인려과하고 건조시켜 수산화알루미니움고체를 얻는다. 수산화알루미니움과 린산을 플라스크에 넣고 가열하면서 일정한 시간동안 교반한다. 얻은 이수소린산알루미니움을 려과, 세척 및 건조시키고 평량하여 생성률을 결정한다.

실험결과 및 고찰

린산농도의 영향 반응온도 100℃, 수산화알루미니움과 린산의 물질량비 1：3, 반응시간 2h일 때 린산농도에 따르는 이수소린산알루미니움의 생성률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 린산농도가 짙어짐에 따라 이수소린산알루미니움의 생성률은 증가하다가 60%이상에서는 거의 변하지 않았다. 따라서 린산의 농도를 60%로 정하였다.

물질량비의 영향 반응온도 100℃, 반응시간 2h, 린산농도 60%일 때 수산화알루미니움과 린산의 물질량비에 따르는 이수소린산알루미니움의 생성률변화는 그림 2와 같다.

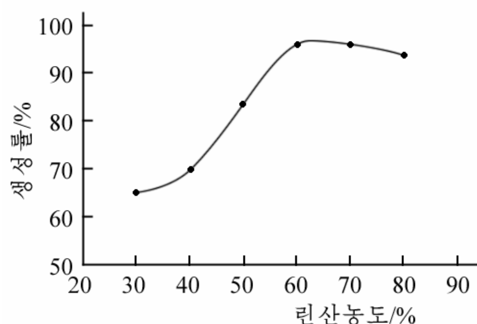


그림 1. 린산의 농도에 따르는 이수소린산 알루미니움의 생성률변화

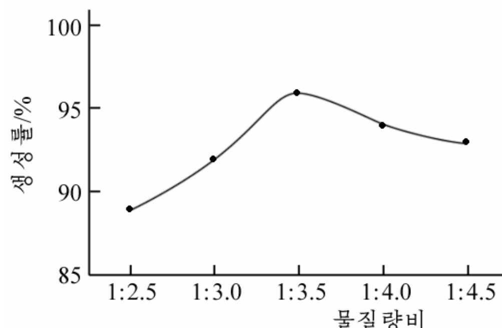


그림 2. 물질량비에 따르는 이수소린산 알루미니움의 생성률변화

그림 2에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 이수소린산알루미니움의 생성률은 증가하다가 1∶3.5에서 최대이며 그 이상에서는 감소하였다. 그것은 용액속에 린산이온함량이 너무 높으면 분해되여 생긴 알루미니움양이온이 린산알루미니움($AlPO_4$)형태로 침전되기때문이다. 이로부터 물질량비를 1∶3.5로 정하였다.

반응온도의 영향 수산화알루미니움과 린산의 물질량비 1∶3.5, 반응시간 2h, 린산농도 60%일 때 반응온도에 따르는 이수소린산알루미니움의 생성률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 이수소린산알루미니움의 생성률이 높아지다가 100℃이상에서는 거의 변하지 않았다. 이로부터 반응온도를 100℃로 정하였다.

반응시간의 영향 수산화알루미니움과 린산의 물질량비 1∶3.5, 반응온도 100℃, 린산농도 60%일 때 반응시간에 따르는 이수소린산알루미니움의 생성률변화는 그림 4와 같다.

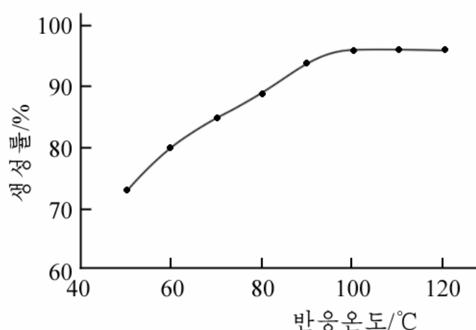


그림 3. 반응온도에 따르는 이수소린산 알루미니움의 생성률변화

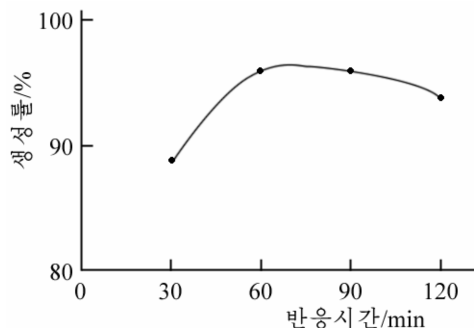


그림 4. 반응시간에 따르는 이수소린산 알루미니움의 생성률변화

그림 4에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 이수소린산알루미니움의 생성률은 증가하다가 1h후에는 감소하였다. 이것은 반응시간이 길어짐에 따라 가용성염인 이수소린산알루미니움이 불용성염인 린산알루미니움형태로 전환되면서 다시 침전되기때문이다.

이로부터 반응시간을 1h로 정하였다.

맺 는 말

수산화알루미니움과 린산으로부터 이수소린산알루미니움을 합성하기 위한 최적조건은 린산농도 60%, 물질량비 1∶3.5, 반응온도 100℃, 반응시간 1h이다. 이때 이수소린산알루미니움의 생성률은 96%이다.

참 고 문 헌

[1] G. E. Henry et al.; WO 2007/077267 A3, 2007.

[2] Youngchao Ko et al.; Ceramics International, 28, 805, 2002.

[3] S. Hoshii et al.; J. Mater. Sci. Lett., 19, 2, 169, 2010.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Effect of Factors on Synthesis of Aluminium Dihydrogenphosphate

Jang Jin Hyok, *Yun Jun*

We prepared aluminium dihydrogenphosphate by using aluminium hydroxide and phosphoric acid and considered the effect of factors.

The yield of aluminium dihydrogenphosphate is 96%, when the concentration of phosphoric acid is 60%, the molar ratio of aluminium hydroxide and phosphoric acid is 1∶3.5, the reaction temperature is 100℃ and the reaction time is 1h.

Key words: aluminium dihydrogenphosphate, binder, synthesis

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

공침법에 의한 스피넬형$CuO\cdot Al_2O_3$계갈색색감의 합성

김용성, 봉철웅

최근 착색력이 높고 내열성, 내후성이 좋은 무기산화물색감에 대한 수요가 급격히 늘어나고있다. 산화철계색감은 원료가 풍부하고 착색력이 높은것으로 하여 무기산화물색감으로 널리 리용되지만 내열성과 내후성이 높지 못하기때문에 경공업부문이나 건설부문의 착색색감으로는 리용되지 못한다. 지금까지 갈색색감으로는 건식법으로 만든 $CuO\cdot Al_2O_3$을 비롯하여 여러가지 무기재료들이 리용되고있다.[1－3]

건식법에 의한 스피넬형색감합성은 공정이 간단한 우점이 있는 반면에 높은 소성온도로 하여 열에네르기의 손실이 큰 부족점이 있다.

우리는 내열성이 좋은 스피넬형$CuO\cdot Al_2O_3$계갈색색감을 공침법으로 제조하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

시약으로는 분석순의 $CuSO_4\cdot 5H_2O$, $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$, NaOH를 리용하였다.

공침반응은 방온도에서 0.28mol/L 류산동용액과 0.27mol/L 류산알루미니움용액의 혼합용액을 100r/min의 속도로 교반하면서 여기에 가성소다용액을 적하하는 방법으로 진행시켰다. 반응이 끝난 다음 24h동안 숙성시키고 려과, 세척한 후 100℃에서 8h동안 건조시켰다. 건조시킨 공침물을 분쇄하고 900℃에서 1h동안 소성하였다.

공침률은 생성물을 평량하여 결정하였다. 공침물의 열무게분석은 열무게분석기(《TGA－50》)로, 구조분석은 X선회절분석기(《Rigaku IGC2》)로 진행하였다.

실험결과 및 고찰

공침률에 미치는 pH의 영향 반응용액의 pH에 따르는 공침률변화는 그림 1과 같다.

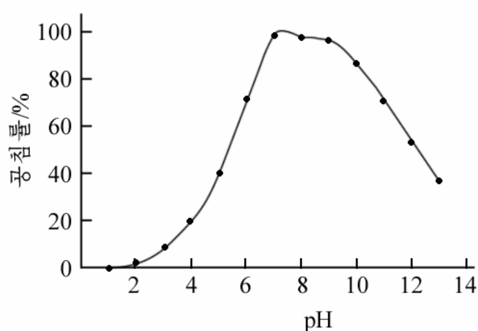


그림 1. pH에 따르는 공침률변화

그림 1에서 보는바와 같이 공침률은 pH가 높아짐에 따라 증가하다가 7에서 99.5%로서 최대이며 그 이상에서는 감소한다.

공침률이 pH에 따라 심하게 변하는것은 다음의 평형과정을 놓고 설명할수 있다.

처음에 pH를 높이면 아쿠아착체 $[Al(OH_2)_6]^{3+}$에서 물분자가 점차 OH^-기로 바뀌면서 $Al(OH)_3$(정확히는 $[Al(OH)_3(OH_2)_3]$)이 생기며 계속 pH를 높이면 $Al(OH)_3$이 히드록소착체 $[Al(OH)_6]^{3-}$으로 넘어가면서 앙금이 풀린다.

동의 경우도 마찬가지이다. pH를 높이면 $Cu(OH)_2$이 히드록소착체 $[Cu(OH)_4]^{2-}$으로 넘어가면서 풀린다. 따라서 합리적인 공침pH는 공침률이 90%이상인 7～9이다.

스피넬구조형성에 미치는 소성온도의 영향 pH 8에서 얻은 공침물의 열무게곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 공침물의 질량감소는 113℃에서 시작하여 155℃까지는 급격하게, 155℃부터 317℃까지는 경사지게 그리고 그 이상부터 520℃까지는 매우 완만하게 일어난다. 이것은 공침물의 분해가 520℃에서 완전히 끝난다는것을 보여준다. 155℃까지의 질량감소는 흡착수가 떨어지면서 생긴것이고 155～520℃에서의 질량감소는 수산화물들이 분해되면서 생긴것이다.

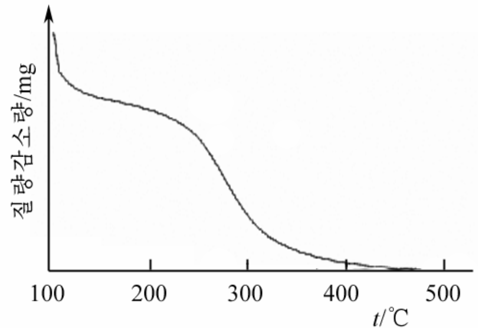


그림 2. 공침물의 열무게곡선

그러나 이 온도에서는 스피넬구조가 형성되지 않는다.

스피넬구조형성에 미치는 소성온도의 영향을 검토하기 위하여 700, 800, 900℃에서 소성한 시료의 XRD도형을 고찰하였다.(그림 3)

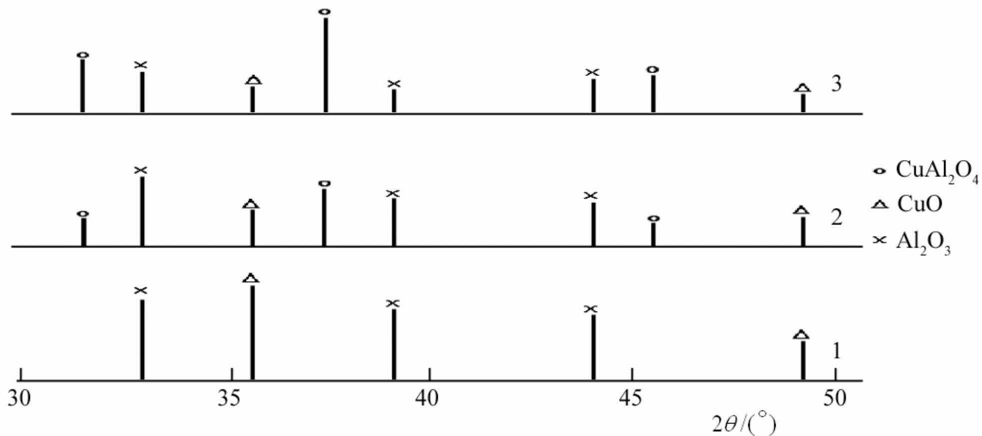


그림 3. 각이한 온도에서 소성한 시료의 XRD도형
1－3은 온도가 각각 700, 800, 900℃인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 700℃에서 소성하였을 때 스피넬구조는 형성되지 않으며 800℃에서 형성된다. 900℃에서는 스피넬구조를 가지는 결정의 함량이 800℃에서보다 훨씬 높다. 따라서 소성온도를 900℃이상으로 보장해야 한다.

스피넬구조형성에 미치는 조성의 영향 일반적으로 액상법으로 여러 성분들을 공침시킬 때 얻어지는 앙금에서 성분들의 물질량비는 출발혼합용액에서 성분들의 물질량비와 차이난다. 그것은 매 성분들의 용해도가 다르기때문이다.

공침물의 조성이 스피넬구조형성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 성분들의 물질량비를 변화시키면서 얻어진 시료의 XRD도형을 고찰한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 성분들의 물질량비를 변화시켜도 스피넬구조형성에서는 변화가 없다. 따라서 성분들의 물질량비를 1：1로 하는것이 합리적이다.

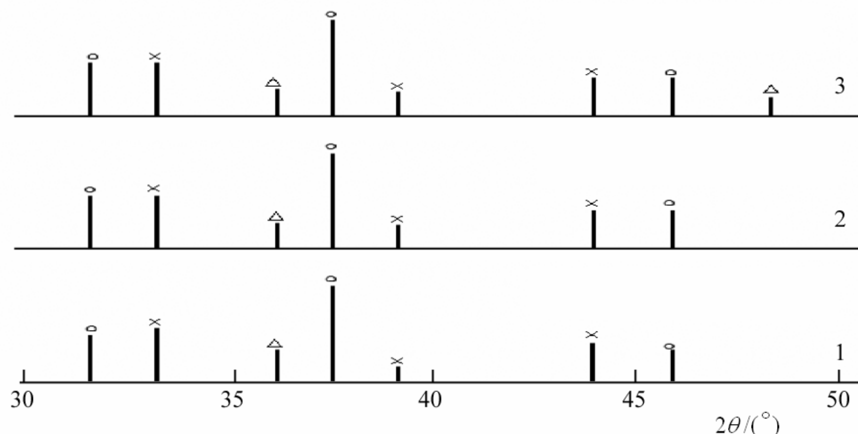


그림 4. 조성에 따르는 시료의 XRD도형
1—3은 CuO : Al_2O_3의 물질량비가 각각 1 : 1, 1 : 1.1, 1.1 : 1인 경우

맺 는 말

공침법에 의한 스피넬형CuO·Al_2O_3계갈색색감의 합리적인 합성조건은 공침pH 7～9, 소성온도 900℃, 소성시간 1h, 성분들의 물질량비 1 : 1이다.

참 고 문 헌

[1] Junfeng Zhao et al.; Applied Surface Science, 337, 111, 2015.
[2] 伊藤征司; 色材協会誌, 54, 6, 92, 1981.
[3] 成田榮; 日本化学会誌, 122, 5, 273, 2001.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Spinel−CuO·Al_2O_3 System Brown Pigment by Co−Precipitation Method

Kim Yong Song, Pong Chol Ung

We established the synthesis condition of spinel−CuO·Al_2O_3 system brown pigment by co−precipitation method.

The suitable conditions are as follows: the co−precipitation pH is 7～9, the calcining temperature is 900℃, the calcining time is 1h and the molar ratio of reactant components is 1 : 1.

Key words: co−precipitation method, spinel−CuO·Al_2O_3 system brown pigment

김일성종합대학학보　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　주체108(2019)년
화 학　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　제65권　제4호

칼콘계화합물들의 고활성구조모형작성에 관한 연구

김광하, 허명철

사립체기능보호제인 항산화제에 대한 리론적연구는 대부분 정량적구조활성상관해석으로 진행되였으며 유전함수근사(GFA)를 리용한 항산화활성구조모형작성은 부분적으로 진행되였다.[1－4]

우리는 실험적으로 알려진 칼콘계화합물의 항산화활성자료에 기초하여 유전함수근사를 리용한 항산화활성모형을 작성하고 활성에 미치는 인자들의 영향을 해석하기 위한 연구를 하였다.

1. 칼콘계화합물들의 전자적 및 기하학적구조의 계산

칼콘계화합물은 치환기에 따라 여러가지로 구분해볼수 있는데 기본골격구조는 그림 1과 같다.

분자의 전자적 및 기하학적구조인자는 계산화학프로그람 MS Modeling 5.5를 리용하여 계산하였다.

먼저 에네르기적으로 가장 안정한 칼콘계화합물의 최적안정배좌를 얻기 위한 배좌탐색을 진행하였다.

배좌탐색에서 기본골격구조의 변화에 주목하고 기본골격구조와 결합한 틀음각을 지정하는 방법을 택하였다.

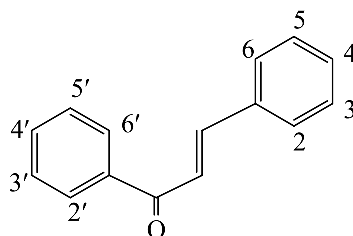


그림 1. 칼콘계화합물의 기본골격구조

다음 항산화활성에 영향을 미치는 여러가지 지표[4, 5]들과 항산화활성을 계산하였다.(표 1)

표 1. 칼콘계화합물의 전자적 및 기하학적구조인자와 항산화활성계산결과

실험번호	OH위치	E_{LUMO} /eV	E_{HOMO} /eV	생성열/ $(kJ·mol^{-1})$	쌍극자모멘트/D	겉면적 $/nm^2$	lgP	ΔE_{L-H} /eV	$\ln IC_{50}$ $/(\mu mol·L^{-1})$
1	4′	－0.836	－9.333	－15.21	3.74	619.51	3.39	8.510	5.438
2	2′, 4′	－1.016	－9.215	－64.62	4.62	667.61	3.11	8.152	4.991
3	2′, 4′, 6′	－0.893	－9.225	－105.27	4.96	692.04	2.82	8.348	4.356
4	2′, 4	－1.004	－9.082	－64.13	3.28	662.36	3.11	8.082	3.738
5	2′, 4′, 4	－0.981	－9.075	－110.11	4.34	747.39	2.82	8.077	3.555
6	2′, 4′, 6′, 4	－0.859	－8.947	－150.91	4.32	771.73	2.54	8.231	2.798
7	3, 4	－0.875	－9.018	－56.49	2.93	680.97	3.11	8.013	－0.147
8	2′, 3, 4	－1.075	－9.092	－104.68	3.89	719.46	2.82	7.91	－3.772
9	3′, 3, 4	－0.922	－9.042	－101.49	2.72	763.37	2.46	7.988	－5.473
10	4′, 3, 4	－0.871	－9.017	－101.83	4.01	759.23	2.82	8.023	－4.521
11	2′, 4′, 3, 4	－1.041	－9.093	－151.06	5.08	806.35	2.54	7.919	－5.382
12	2′, 4′, 6′, 3, 4	－0.915	－8.969	－192.09	5.23	831.38	2.25	7.923	－1.966
13	3′-피리딜, 3, 4	－1.005	－8.999	－95.78	4.27	724.66	2.85	7.315	－1.561

실험적으로 고찰된 칼콘계화합물들의 항산화활성은 칼콘계화합물을 철/아스코르빈산염지질과산화물에 작용시켜 지질과산화물의 농도가 50%로 낮아졌을 때의 칼콘계화합물의 농도값 IC_{50}으로 평가하였다.[4]

IC_{50}의 단위는 μmol/L이며 이 값이 작을수록 철/아스코르빈산염지질과산화물에 작용한 칼콘계화합물의 항산화활성이 높은것으로 평가한다.

2. 유전함수근사(GFA)를 리용한 항산화활성모형작성

계산된 칼콘계화합물들의 전자적구조인자들과 약리활성사이의 상관관계를 고찰한 결과 총생성열과 LUMO, HOMO에네르기, 총에네르기와 면적은 모두 상관결수가 0.5이하로서 약리활성에 큰 영향을 주지 못하였지만 LUMO에네르기준위와 HOMO에네르기준위를 던 차의 1/2인 ΔE_{L-H}는 상관결수가 0.75로서 비교적 큰 영향을 주었으며 lgP도 상관결수가 0.56으로서 일정한 영향을 나타냈다.

이 결과에 기초하여 GFA근사를 리용한 구조－활성상관모형을 작성하였다.

목표자료는 활성자료이며 모형에서 리용된 자료수는 13, 유전함수근사에서 개체수는 50, 최대세대수는 500, 보충적인 파라메터로서 *LOF*를 0.5로 설정하였다.

이 자료에 기초하여 GFA근사에 의한 유전알고리듬을 실행시키면 다음과 같은 모형이 얻어진다.

$$\ln IC_{50} = a_1\langle \varepsilon - \Delta E_{L-H}\rangle + b_1\langle lp - \mathrm{lgP}\rangle^2 + a_0$$

여기서 $n=13$, $R=0.973$, $LOF=3.43$, $\varepsilon=8.12\mathrm{eV}$, $lp=2.55$, $a_1=4.48\mathrm{eV}^{-1}$, $b_1=28.69$, $a_0=5.53$이다.

유전함수근사에 기초하여 파라메터들을 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2에 기초하여 실험값과 예측값과의 상관성을 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

표 2. 유전함수근사에 기초한 파라메터계산결과

실험번호	실험값($\ln IC_{50}$)	예측값($\ln IC_{50}$)
1	5.438	5.415
2	4.991	5.415
3	4.356	5.415
4	3.738	3.581
5	3.555	2.831
6	2.798	5.415
7	－0.147	－4.793
8	－3.772	－4.327
9	－5.473	－4.680
10	－4.521	－4.838
11	－5.382	－4.368
12	－1.966	－1.966
13	－1.561	－1.638

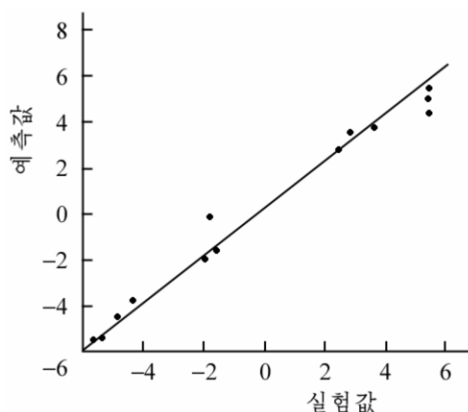


그림 2. 예측값과 실험값과의 상관성

그림 2에서 보는바와 같이 우리가 작성한 구조－활성상관모형에 의한 예측값과 실험값사이의 상관결수는 0.97로서 잘 일치하였다.

맺 는 말

우리가 작성한 구조－활성상관모형에 의한 예측값과 실험값과의 상관결수는 0.97로서 아주 잘 일치하였다.

활성이 세지자면(IC_{50}이 작아지자면) ΔE_{L-H}가 8.12eV보다 작아야 하며 lgP가 2.55이상일 때 항산화활성이 급격히 작아진다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), 55, 4, 105, 주체98(2009).

[2] 정유철 등; 계산화학, **김일성**종합대학출판사, 130～138, 주체106(2017).

[3] C. J. Cramer; Essentials of Computational Chemistry (Theories and Models) 2, Willey, 135～150, 2004.

[4] K. E. Heim et al.; Journal of Nutritional Biochemistry, 13, 572, 2002.

[5] Sheyshing Shen et al.; Biochimica et Biophysica Acta, 1762, 256, 2016.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Making of High Activity Structure Model of Calcon System Compounds

Kim Kwang Ha, *Ho Myong Chol*

We made the high activity structure model of calcon system compounds, and ascertained that antioxidative activity got higher when the value of ΔE_{L-H} was smaller than 8.12eV and the value of lgP was smaller than 2.55.

Key words: antioxidant, calcon, structure model

요드화은을 함유하는 나이론－6섬유의 제조

엄광진, 변창덕

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《당의 예방의학적방침을 철저히 관철하여야 합니다.》

의사, 간호원을 비롯한 의료부문 일군들에게 있어서 항균마스크는 필수지참품이다. 항균섬유는 기능성섬유의 하나로서 최근에 위생성이 높은 방직제품에 대한 요구가 날로 높아짐에 따라 그 가공기술도 부단히 발전하고있다. 항균제로는 합성항균제, 무기항균제, 식물추출물 등 여러가지가 있는데 최근에는 독성이 없고 항균작용의 지속성이 좋은 무기항균제를 널리 쓰기 위한 방향으로 지향되고있다.

우리는 항균성을 가지는 요드화은과 나이론－6섬유로 이루어진 항균마스크용섬유재료를 만들고 그 특성을 밝혔다.

1. 항균섬유재료제조

시약으로는 KI+I_2용액(고체KI 1.5g과 I_2 0.5g을 증류수 1L에 용해), 0.5% $AgNO_3$용액($AgNO_3$ 5g을 증류수 1L에 용해), 나이론－6섬유를, 기구로는 에네르기분산형X선분석기를 장비한 주사전자현미경(《JSM－6610A/EDX》)을 리용하였다.

항균섬유재료제조방법[1]은 다음과 같다.

먼저 KI+I_2용액에 나이론－6섬유 100g을 20～30min정도 침적시킨다. 이 과정에 친수성나이론－6섬유안으로 폴리요드이온(I_3^-, I_5^-, …)들이 스며들면서 섬유와 폴리요드이온착화합물을 형성한다. 침적된 섬유를 꺼내여 탈수하고 방온도에서 2h동안 건조시킨다. 다음 건조시킨 섬유를 0.5% $AgNO_3$용액 0.5L에 넣고 유리봉으로 가끔 저어주면서 30min정도 침적시킨다. 이 과정에 약염기인 I^-은 약산인 Ag^+과 난용성AgI(누런색)침전물을 형성한다.



$$Ag^+ + I^- = \downarrow AgI(Sp_{AgI}=8.3\cdot 10^{-17})$$

침전물을 꺼내여 탈수하고 방온도에서 말린다.

2. AgI를 함유하는 나이론－6섬유의 특징

물속에서 침적시간에 따르는 Ag^+농도변화 나이론－6섬유/AgI로부터 항균성AgI의 용출상태를 보기 위하여 물에서 침전시간에 따르는 Ag^+농도변화를 순수한 AgI침전물과 대비하여 디티존비색법[2]으로 고찰하였다.(그림 1)

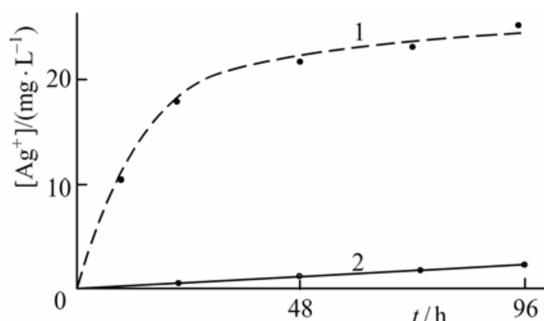


그림 1. 물속에서 $[Ag^+]$변화
1－나이론－6섬유/AgI, 2－순수한 AgI침전물

그림 1에서 보는바와 같이 순수한 AgI인 경우 침전 4일동안에 용출된 Ag^{+}량은 약 2mg/L로서 매우 적었다. 그와 상반되게 나이론－6섬유/AgI에는 침전일수에 따라 Ag^{+}농도변화는 20mg/L이상으로 높은데 이것은 팽윤된 나이론－6섬유의 비결정령역에서 결정성이 낮은 AgI립자가 쉽게 용해되는것과 관련된다.

나이론－6섬유/AgI의 항균성 항균편직제품의 항균시험법[3]에 준하여 시험균액을 섬유에 접종하고 반고체우무배양기를 덮고 일정한 조건에서 1주일동안 배양한 후 섬유에서 균락수를 관찰하여 억균률을 계산한 결과 98%로 항균성이 우수하였다.

빨래견로도 나이론－6섬유재료를 빨래견로도시험법[4]에 준하여 물로 10회 세척한 후 5점채점법으로 평가하였더니 견로도는 4점이였다. 이 결과는 선행연구[5]에서와 같이 친수성나이론6－섬유의 수분흡착특성을 고찰하면 섬유표면의 수분흡착량은 전체 섬유의 수분흡착량의 10^{-3}%정도로서 대부분의 수분이 섬유내부에 흡수된 상태로 존재한다는 자료와 일치한다.

나이론－6섬유에서 AgI의 존재상태 나이론－6섬유에 형성되는 AgI는 섬유표면과 내부에 수착되는데 에네르기분산형X선분석기를 장비한 주사전자현미경으로 나이론－6섬유/AgI의 009위치에서의 원소조성을 조사하였다.(그림 2)

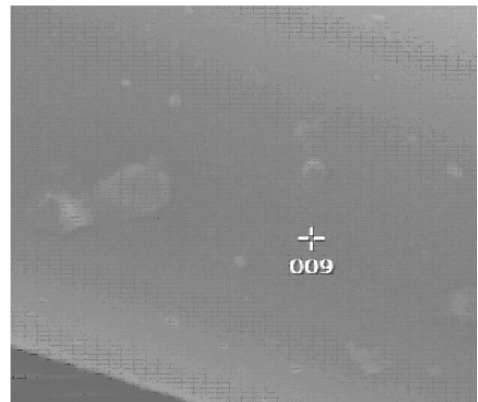


그림 2. 009위치에서의 원소조성

그림 2에서 보는바와 같이 009위치에서의 원소조성을 보면 Ag^{+}은 0.12%, I^{-}은 7.23%로서 요드의 함량이 훨씬 많다는것을 알수 있다.

섬유내부의 여러 위치에서 Ag^{+}과 I^{-}의 존재상을 보면 그림 3과 같다.

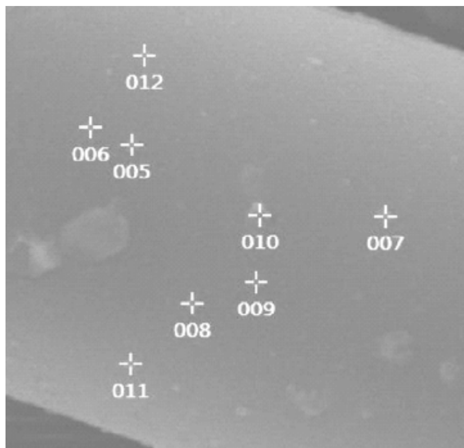


그림 3. 섬유의 여러 위치에서 Ag와 I의 존재상

그림 3에서 보는바와 같이 8개 위치에서의 원소조성을 보면 모든 위치에 I^{-}성분은 다 존재하지만 Ag^{+}은 5개 위치에서만 존재하는데 그 량마저도 I^{-}량에 비해 상대적으로 적다. 그 원인은 폴리요드이온이 스며들어있는 결정성이 낮은 나이론－6섬유내부에 Ag^{+}이 충분히 가닿지 못하기때문이다.

얻어진 에네르기분산형X선분석기를 장비한 SEM상은 해당 위치에서 섬유표면의 흡착상태로 존재하는 AgI만이 아니라 섬유내부에 수착되여있는 AgI의 량까지 포함한 원소들의 조성을 반영한다. 따라서 원소들간의 량적관계는 어떻든지 관계없이 친수성나이론－6섬유에 AgI가 표면과 내부에 형성되여있다는것을 보여준다. 이것은 나이론－6섬유/AgI가 항균성을 지속적으로 나타내는 사실을 반영하는 명백한 근거로 된다.

맺 는 말

친수성나이론－6섬유에 요드화은을 도입하여 항균섬유를 얻기 위한 방법을 확립하고 SEM을 리용하여 이 섬유가 지속적인 항균성을 가진다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

[1] 김준일; 염색공학실험법, 공업출판사, 185, 주체96(2007).
[2] И. В. Пятницкий и др.; Аналит. хим., Серебра, 46, 1975.
[3] 商成杰; 针织工业, 7, 61, 2006.
[4] 加藤敏文 他; 繊維と工業, 60, 6, 335, 2004.
[5] 森島美佳 他; 繊維学会誌, 57, 3, 69, 2001.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Nylon−6 Fiber bearing Silver Iodide

Om Kwang Jin, *Pyon Chang Dok*

We established the method to obtain antibiosis fiber by introducing silver iodide to hydrophilic nylon−6 fiber.

We defined that fiber had continuous antibiotic function by using SEM.

Key words: silver, nylon−6

김일성종합대학학보　　　　　　　　　　　　　　　　주체108(2019)년
화 학　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　제65권　제4호

고분자상간이동촉매를 리용한 3－메틸부타놀의 간접전해산화에 대한 연구

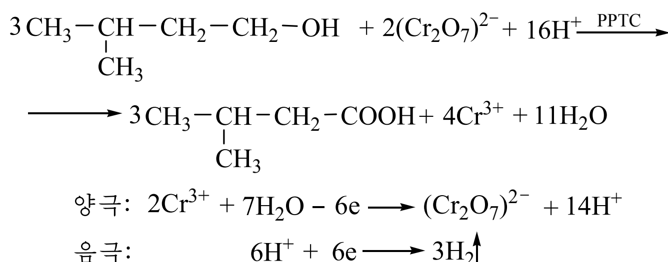
안충혁, 엄철이

사과향, 배향 등 에스테르계향료의 기본합성원료로 되는 3－메틸버터산은 주로 산화제를 리용하는 화학적산화법과 산매질속에서 전기화학적으로 산화하는 직접전해산화법으로 합성하는데 모두 거둠률이 낮다.[1, 2] 일부 연구자들은 류산매질에서 $K_2Cr_2O_7$을 산화제로, 테트라부틸류산수소암모니움을 상간이동촉매로 써서 3－메틸부타놀을 간접전해산화하여 3－메틸버터산의 거둠률을 훨씬 높였는데 이 방법은 반응후 상간이동촉매를 생성물로부터 분리하기 힘든 결함을 가지고있다.[3]

우리는 $K_2Cr_2O_7$에 의한 3－메틸부타놀의 간접전해산화반응계에 고분자상간이동촉매(PPTC)를 첨가하여 3－메틸버터산을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

간접전해산화반응식은 다음과 같다.



$$3\,CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-OH + 2(Cr_2O_7)^{2-} + 16H^+ \xrightarrow{PPTC}$$

$$\longrightarrow 3\,CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$$

양극: $2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e \longrightarrow (Cr_2O_7)^{2-} + 14H^+$

음극: $6H^+ + 6e \longrightarrow 3H_2\uparrow$

원통형PbO_2/Pb판을 양극으로, Pb판을 음극으로 리용한 원통형무격막전해조안에 3－메틸부타놀(MBOH)과 전해질로 류산을, 매개자로 $K_2Cr_2O_7$을, PPTC로 강염기성음이온교환수지인 가교폴리스티롤의 p－위치에 $-CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$형태의 4급암모니움염기를 가진 다이야이온SA10(이온교환용량 1.3mg/g, 립도 0.3～0.5mm)을 넣고 극간전압 2～3V인 조건에서 전해액을 세게 교반하면서 전해산화반응을 진행하였다.

전해산화반응후 상등액을 분리하고 류산나트리움으로 건조시킨 다음 증류하여 176～177℃에서 나오는 류분(3－메틸버터산의 끓음점 176.5℃[4])을 받는다.

아베굴절계로 측정한 3－메틸버터산의 굴절률값은 n_D^{20} =1.403 2인데 선행연구[4]값 n_D^{20}=1.403 3과 거의 일치한다.

실험결과 및 고찰

전해온도의 영향 전해조의 온도변화에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 1과 같다.

표 1. 전해온도에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

전해온도/℃	10	20	30	40	50
거둠률/%	64.1	60.4	58.3	56.2	53.6

류산농도 15%, $K_2Cr_2O_7$/MBOH 0.01, PPTC/15% H_2SO_4 1질량%, 전류밀도 80mA/cm^2, 15% H_2SO_4/i－AmOH 5, 전기량 4F/mol

표 1에서 보는바와 같이 전해온도가 높아짐에 따라 3－메틸버터산의 거둠률이 점차 감소한다. 그것은 전해온도가 높아짐에 따라 부반응인 에스테르화반응이 촉진되여 전해산화반응에 참가해야 할 알콜량이 감소되기때문이다. 그러므로 합리적인 전해온도는 20℃이다.

물질량비의 영향 전해온도 20℃에서 $K_2Cr_2O_7$/MBOH의 물질량비에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. $K_2Cr_2O_7$/MBOH의 물질량비에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

$K_2Cr_2O_7$/MBOH(물질량비)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
거둠률/%	40.3	60.4	64.1	68.5	68.7	68.7

조건은 표 1과 같음

표 2에서 보는바와 같이 매개자를 전혀 넣지 않은 경우에는 3－메틸버터산거둠률이 매우 낮았으나 물질량비가 증가함에 따라 거둠률이 증가하는데 0.03이상부터는 변화가 없다. 그러므로 합리적인 $K_2Cr_2O_7$/MBOH의 물질량비는 0.03이다.

고분자상간이동촉매량의 영향 고분자상간이동촉매량에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3. PPTC의 량에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

PPTC/15% H_2SO_4(질량%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
거둠률/%	41.4	57.8	68.5	68.6	68.6

조건은 표 1과 같음

표 3에서 보는바와 같이 PPTC를 넣지 않은 경우 거둠률은 매우 낮지만 그 량이 증가함에 따라 거둠률은 급격히 높아지다가 1질량%이상부터는 거의 변화가 없다. 그러므로 합리적인 PPTC함량은 1질량%이다.

류산농도의 영향 류산농도에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 4와 같다.

표 4. 류산농도에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

류산농도/%	5	10	15	20	25
거둠률/%	59.2	63.6	68.5	64.7	58.1

조건은 표 1과 같음

표 4에서 보는바와 같이 3－메틸버터산거둠률은 류산농도가 높아짐에 따라 점차 높아지다가 15%일 때 최대값을 가진다. 류산농도가 15%이상일 때 거둠률이 떨어지는것은 산의 농도가 높아짐에 따라 부반응인 에스테르화반응이 촉진되기때문이다. 그러므로 합리적인 류산농도는 15%이다.

전류밀도의 영향 전류밀도에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 5와 같다.

표 5. 전류밀도에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

전류밀도/($mA \cdot cm^{-2}$)	60	70	80	90	100	110
거둠률/%	58.8	62.7	68.5	75.3	73.4	72.1

조건은 표 1과 같음

표 5에서 보는바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 3－메틸버터산의 거둠률은 증가하다가 90mA/cm^2이상에서는 다시 감소한다. 그러므로 합리적인 전류밀도는 90mA/cm^2이다.

알콜과 류산용액질량비의 영향 알콜과 류산용액의 질량비에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화는 표 6과 같다.

표 6. 알콜과 류산용액의 질량비에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률변화

15% H_2SO_4/i－AmOH(질량비)	1	2	3	4	5	6
거둠률/%	72.5	75.1	77.8	76.7	75.3	73.4

조건은 표 1과 같음

표 6에서 보는바와 같이 질량비가 증가함에 따라 3－메틸버터산의 거둠률은 증가하다가 질량비 3이상부터는 서서히 감소한다. 질량비가 증가하면 류산용액에 풀리는 3－메틸부타놀의 량이 많아져 거둠률이 증가하지만 높은 질량비에서는 류산량이 증가하여 에스테르화반응이 촉진되는 결과 거둠률이 감소한다. 그러므로 합리적인 알콜과 류산용액질량비는 3이다.

전기량(전해시간)의 영향 3－메틸부타놀 1mol에 대한 통과전기량에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률과 전류효률변화는 표 7과 같다.

표 7. 통과전기량에 따르는 3－메틸버터산의 거둠률과 전류효률변화

통과전기량/($F \cdot mol^{-1}$)	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
거둠률/%	77.8	84.1	85.3	86.6	86.8	86.3
전류효률/%	77.8	70.1	60.9	54.1	48.2	43.1

조건은 표 1과 같음

표 7에서 보는바와 같이 통과전기량이 증가함에 따라 3－메틸버터산의 거둠률은 증가하지만 전기량이 4.8F/mol부터는 큰 변화가 없으며 전류효률은 급격히 작아진다. 그러므로 3－메틸버터산의 거둠률과 전류효률을 동시에 고려할 때 합리적인 통과전기량은 4.8F/mol(이때 거둠률은 84.1%, 전류효률은 70.1%)이다.

맺 는 말

류산매질에서 $K_2Cr_2O_7$을 매개자로 한 3－메틸부타놀의 간접전해산화계에 고분자상간이동촉매를 첨가하여 3－메틸버터산을 높은 거둠률로 합성하기 위한 반응조건을 결정하였다.

참 고 문 헌

[1] Zheng Hui Ding; J. Cant. South. Univ., 1, 50, 2013.
[2] G. W. Gokel; Dean's Handbook of Organic Chemistry, Marcel Dekker, 1043, 2004.
[3] 赵崇涛; 应用化学, 14, 6, 88, 1997.
[4] 刘树文; 合成香料技术手册, 化学工业出版社, 735, 2009.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Indirect Electrolytic Oxidation of 3-Methyl Butanol Using Polymer Phase Transfer Catalyst

An Chung Hyok, *Om Chol I*

We determined the reaction condition for synthesizing 3-methyl butyric acid with a high yield by adding polymer phase transfer catalyst to the indirect electrolytic oxidation system of 3-methyl butanol using $K_2Cr_2O_7$ as mediator in sulfuric acid medium.

Key words: polymer phase transfer catalyst, 3-methyl butanol

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

알카리용액에서 *n*-부틸알콜의 전해산화에 의한 버터산의 합성

리용철, 류연, 김명일

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학자, 기술자들은 우리의 원료와 선진과학기술에 의거하여 다른 나라 제품들보다 값이 눅으면서도 질이 담보되는 여러가지 용도의 제품들을 더 많이 연구개발하여야 합니다.》

선행연구[1-3]에 의하면 산성매질에서 *n*-부틸알콜을 전해산화하면 그것의 에스테르인 버터산-*n*-부틸이 얻어지는데 이것을 다시 물작용분해하는 방법으로 버터산을 갈라내고있다. 그러나 이 방법은 조작이 복잡하고 시간이 오랜 등의 결함이 있다.

우리는 단일향료합성의 출발원료인 버터산을 부틸알콜의 전극산화방법으로 직접 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실 험 방 법

출발원료인 *n*-부틸알콜은 정류하여 끓음점 117℃, 순도가 99%인것을 리용하였다. 양극으로는 Ni를, 음극으로는 불수강을, 전해액으로는 1mol/L KOH수용액을 리용하였다. *n*-부틸알콜전해산화반응장치는 그림과 같다.

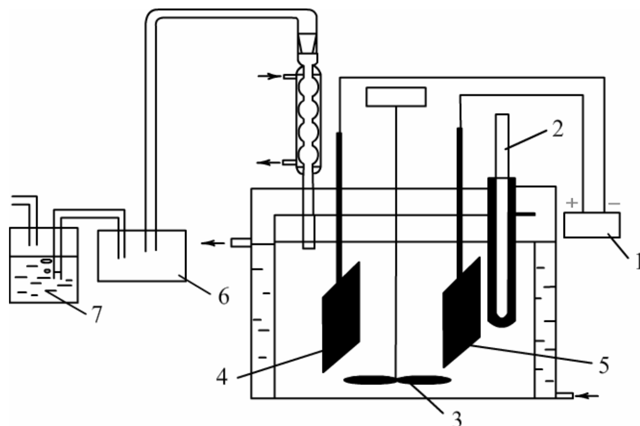
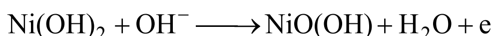


그림. *n*-부틸알콜전해산화반응장치

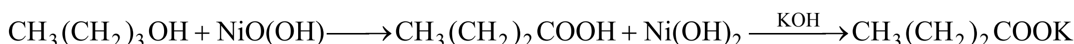
1-직류전원, 2-온도계, 3-교반기, 4-양극, 5-음극, 6-완충병, 7-가스흡수병

전해산화반응은 그림과 같이 장치를 구성하고 전해조에 1mol/L KOH수용액 200mL와 50mL의 *n*-부틸알콜을 넣고 전해반응온도 40℃, 전류밀도 90mA/cm^2, 전기량 1.2F/mol, 교반속도 700r/min의 조건에서 진행하였다.

양극에서 진행되는 반응은 다음과 같다.



$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiO(OH) + H_2O + e$$



$$CH_3(CH_2)_3OH + NiO(OH) \longrightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + Ni(OH)_2 \xrightarrow{KOH} CH_3(CH_2)_2COOK$$

반응결과 생성물인 버터산은 버터산칼리움형태로 존재한다.

반응이 끝나면 전해액에서 미반응n－부틸알콜을 벤졸로 추출하고 여기에 5% H_2SO_4을 넣어 pH 5로 맞춘다. 얻어진 상등액을 분리하고 소금물포화용액으로 세척한 다음 증류하여 163℃에서 분리되여나오는 류분을 받는다. 이때 38.3g(80.5%)의 버터산이 얻어진다.

실험결과 및 고찰

전해반응온도의 영향 전해반응온도에 따르는 버터산의 거둠률변화는 표 1과 같다.

표 1. 전해반응온도에 따르는 버터산의 거둠률변화

반응온도/℃	30	40	50	60	70
거둠률/%	79.4	79.6	59.4	31.4	10.3

양극 Ni, 음극 불수강, 전류밀도 90mA/cm^2 , 전해액 1mol/L KOH수용액, 전기량 1.2F/mol

표 1에서 보는바와 같이 양극으로 Ni를 리용할 때 전해반응온도가 높아짐에 따라 버터산의 거둠률은 떨어지는데 이것은 전해반응온도가 증가함에 따라 탈탄산반응속도가 빨라지기때문이다. 따라서 적합한 전해반응온도는 40℃이하이다.

전기량의 영향 통과시키는 전기량에 따르는 버터산의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. 통과시키는 전기량에 따르는 버터산의 거둠률변화

전기량/(F·mol^{-1})	0.8	1.0	1.2	1.4
거둠률/%	54.4	75.9	79.4	80.4

전해온도 40℃, 기타 조건은 표 1과 같음

표 2에서 보는바와 같이 통과시키는 전기량이 1.2F/mol이상에서는 거둠률변화가 거의 없다. 그것은 반응계내에서 생성물과 출발원료사이에 일어나는 부반응과 관련된다고 볼수 있다. 따라서 적합한 전기량은 1.2F/mol이상이다.

양극전류밀도의 영향 양극전류밀도변화에 따르는 버터산의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3. 양극전류밀도변화에 따르는 버터산의 거둠률변화

전류밀도/(mA·cm^{-2})	60	70	80	90	100
거둠률/%	4.4	19.9	59.4	80.4	80.1

전해온도 40℃, 전기량 1.2F/mol, 기타 조건은 표 1과 같음

표 3에서 보는바와 같이 양극전류밀도 90mA/cm^2, 전해온도 40℃에서 1.2F/mol의 전기량을 통과시키면 버터산의 거둠률이 80.4%로서 최대로 된다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 양극전류밀도는 90mA/cm^{2}이다.

알카리종류의 영향 여러가지 알카리매질을 리용하여 n－부틸알콜의 양극산화반응거둠률을 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 알카리종류에 따르는 n－부틸알콜의 양극산화반응거둠률변화

알카리종류	NaOH	KOH	Na_2CO_3	K_2CO_3
거둠률/%	78.9	79.1	29.4	30.1

전해온도 40℃, 전기량 1.2F/mol, 기타 조건은 표 1과 같음

표 4에서 보는바와 같이 양극산화반응거둠률은 NaOH, KOH를 리용하면 높지만 그것의 탄산염을 리용하면 떨어진다는것을 알수 있다. 따라서 KOH를 매질로 리용하는것이 합리적이다.

전극재질의 영향 양극재질과 음극재질을 여러가지로 변화시키면서 n−부틸알콜의 양극산화반응거둠률을 고찰한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 양극재질과 음극재질의 종류에 따르는 거둠률변화

양극 : 음극	Ni : Ni	Ni : C	Ni : 불수강	불수강 : C	불수강 : 불수강	C : C
거둠률/%	78.9	79.1	78.9	65.3	64.3	14.3

반응온도 40℃, 전류밀도 90mA/cm^2, 전기량 1.2F/mol

표 5에서 보는바와 같이 양극으로 Ni를 리용하면 음극재질에 관계없이 거둠률에서는 큰 차이가 없다. 그리고 양극으로 불수강이나 탄소를 쓰는 경우에는 Ni를 쓰는 경우보다 거둠률이 떨어지며 양극으로 탄소를 리용하면 거둠률은 크게 낮아지지만 불수강을 리용하면 탄소보다는 거둠률이 높다.

맺 는 말

1mol/L KOH수용액에서 n−부틸알콜을 전해산화할 때 Ni를 양극으로, 불수강을 음극으로 리용하고 전해반응온도 40℃, 전류밀도 90mA/cm^2, 전기량 1.2F/mol을 보장하면 80% 정도의 거둠률로 버터산이 얻어진다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

[1] Z. H. Dong; J. Cant. South. Univ., 1, 50, 2013.
[2] V. P. Santos et al.; Top. Catal., 52, 470, 2009.
[3] B. V. AIrighits; J. Natural Gas Chemistry, 19, 161, 2010.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Butyric Acid by Electrolytic Oxidation of *n*−Butyl Alcohol in Alkaline Solution

Ri Yong Chol, *Ryu Yon* and *Kim Myong Il*

When we electrolytically oxidized *n*−butyl alcohol in 1mol/L KOH aqueous solution by using Ni as anode and stainless steel as cathode, the yield of butyric acid is about 80% under the conditions of the temperature 40℃, the current density 90mA/cm^2 and the quantity of electricity 1.2F/mol.

Key words: butyric acid, *n*−butyl alcohol

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

맥동법에 의한 피셔－트롭슈합성반응의 사슬성장 및 정지단계의 운동학연구

계영, 오기철

지난 시기 F－T합성반응의 운동학적연구에서는 총괄반응의 속도방정식으로부터 촉매의 활성에 미치는 반응조건들의 영향을 비교하거나[1－3] 생성물분포에 관한 슐쯔－플로리규칙과 사슬성장확률 α에 기초하여 요소반응단계들의 속도상수비는 결정[4－8]하였지만 요소반응단계들의 속도상수는 정량적으로 결정하지 못하였다.

우리는 맥동법[3]을 리용하여 코발트계촉매우에서 F－T합성반응의 탄소사슬성장 및 정지단계의 속도상수를 결정하였다.

실 험 방 법

흐름식고정층반응기에 30Co－2ZrO_2－3MgO/65(규조토+팽윤토)촉매 20mL를 채우고 H_2기체를 통과시키면서 450℃, 1.5h동안 환원하였다. 다음 반응온도(200℃근방)까지 온도를 낮추고 CO/H_2=1/2인 합성가스를 통과시킨다. 일정한 시간이 지난 후 합성가스를 막고 다시 H_2기체를 통과시키면서 온도를 450℃까지 높인다. 합성가스를 통과시키는 시간(맥동반응시간(τ))은 각각 4, 8, 12min으로 변화시키면서 반응을 진행시키는데 이렇게 합성가스와 H_2기체를 번갈아 주입하는 맥동반응과정을 여러번 반복하여 생성물을 축적한다.

맥동반응과정을 보면 그림 1과 같다.

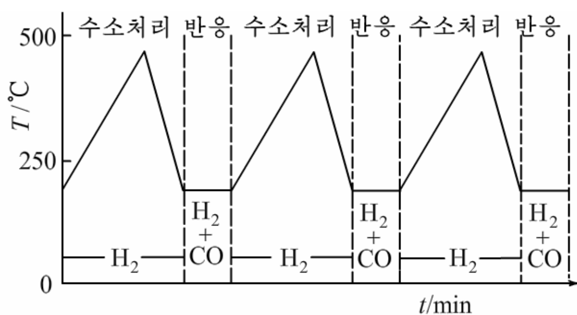


그림 1. 맥동반응과정의 도해적표시

반응과정에 생기는 $C_{1\sim7}$의 기체류분은 기체포집기에 받아 분석하고 C_8이상의 고급파라핀은 응축기로 응축시킨 후 분석하였다.

메탄의 생성량은 기체크로마토그라프에서 CO를 외부표준물질로 하여 측정하였다. 이때 검출기로는 열전도도검출기를 리용하였다. C_2～C_7의 기체성분들은 기체크로마토그라프에서 CH_4을 내부표준물질로 하여 정량하였다. 이때 검출기로는 수소불길이온화검출기를 리용하였다.

탄화수소($C_{1\sim7}$)의 생성량(mol%)은 다음식으로 계산하였다.

$$A_{C_1}=\frac{1}{3}A_{CO}\times\frac{S_{CH_4}\times I_{CH_4}}{S_{CO}}\times 100 \tag{1}$$

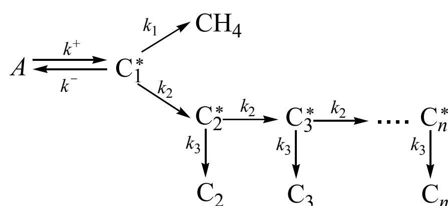
여기서 $A_{CO}/3$는 외부표준물질로 취한 CO의 함량, S_{CH_4}과 S_{CO}는 기체크로마토그라프에서 CH_4과 CO의 면적, I_{CH_4}은 CO를 기준으로 하는 상대몰보정결수이다.

$$A_{C_i} = A_{C_1} \times \frac{B_{C_i} \times I_{C_i}}{B_{C_1}} \times 100 \qquad (2)$$

여기서 A_{C_i}는 탄소수(2～7)가 i인 탄화수소의 함량, B_{C_i}는 기체크로마토그라프에서 탄소수가 i인 탄화수소봉우리의 면적, I_{C_i}는 CH_4을 기준으로 한 탄화수소의 상대몰보정결수이다.

사슬성장 및 정지단계의 운동학적해석

속도방정식작성과 풀이 정상상태에서 $(CO+H_2)$에 의한 탄화수소의 형성반응물림새는 다음과 같다고 가정한다.



식에서 A는 촉매에 흡착된 CO를 의미하고 $C_1^*, C_2^*, \cdots, C_n^*$은 1, 2, ⋯, n개의 탄소원자가 포함되여있는 중간흡착종이다. 이 형성반응물림새에 기초하여 운동학방정식을 작성하면 다음과 같다.

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{d[C_1]}{dt} = k_1[C_1^*]; & \dfrac{d[C_1^*]}{dt} = k^+[A] - (k^- + k_1 + k_2)[C_1^*] \\ \dfrac{d[C_2]}{dt} = k_2[C_2^*]; & \dfrac{d[C_2^*]}{dt} = k_2[C_1^*] - (k_2 + k_3)[C_2^*] \\ \cdots & \cdots \\ \dfrac{d[C_n]}{dt} = k_3[C_n^*]; & \dfrac{d[C_n^*]}{dt} = k_2[C_{n-1}^*] - (k_2 + k_3)[C_n^*] \end{array}\right\} \qquad (3)$$

여기서 k_2, k_3은 시간에 무관계한 량으로 가정하였다.

정상상태 즉 $\dfrac{d[C_n^*]}{dt} = 0$인 상태에서 방정식 (3)은 쉽게 풀수 있는데 그 결과는 생성물들의 몰함량이 사슬성장확률 α에 비례한다는것을 보여준다. 여기서 α는 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{C_n}{C_{n-1}} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \qquad (4)$$

맥동법을 적용하면 반응은 정상상태로부터 벗어나게 되며 이때 탄소수가 큰 생성물들의 형성은 억제되는데 그 정도는 맥동반응시간 τ의 영향을 받는다. τ시간동안에 탄소수가 n인 탄화수소의 생성량은 맥동반응과정에 형성되는 탄화수소량과 승온시키면서 H_2기체를 통과시킬 때 촉매표면으로부터 탈리되는 탄화수소량의 합과 같다.

$$P_n(\tau) = \int_{t=0}^{\tau} C_n(t)dt + \alpha[C_n^*(\tau)] \qquad (5)$$

임의의 시간 t에서 식 (5)의 일반풀이는 다음과 같다.

$$[C_n^*(\tau)] = e^{-(k_2+k_3)t} k_2^{n-1} \int_{t=0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t=0}^{t_{n-1}} dt_{n-2} \cdots \int_{t=0}^{t_2} e^{(k_2+k_3)t} [C_1^*(t_1)] dt_1 \text{ , } n \ge 2 \qquad (6)$$

$$[C_1^*(t)] = k^+ \int_{t_1=0}^{t} e^{-(k_1+k_2+k^-)(t-t_1)} [A(t_1)] dt_1 \quad (6')$$

여기서 $[A(t_1)]$≈상수로 보고 $[C_1^*(t)]$가 안정한 상태에 있다고 가정하면 방정식 (3)은 쉽게 풀린다.

$$[C_1^*(t)] \approx [C_1^*(\infty)] = \frac{k^+}{k_1+k_2+k^-}[A] \quad (7)$$

식 (7)을 (6)에 넣고 적분하면 $[C_n^*(t)]$는 다음과 같다.

$$[C_n^*(t)] = \alpha^{n-1} C_1^*(\infty) f(x,n) = C_n^*(\infty) f(x,n) \quad (8)$$

식에서 $C_n^*(\infty)$는 정상상태에서의 C_n^*의 값이고 $f(x,n)$은 다음과 같은 함수이다.

$$f(x,n) = 1 - e^{-x}\left(1 + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{x^i}{i!}\right)$$

식에서 $x=(k_2+k_3)t$이다.

식 (8)로부터 $[C_n^*(t)]$는 주어진 시간동안에 $f(x,n)$이 1보다 작고 x가 클수록 더 작아진다는것을 알수 있다. 식 (8)을 (5)에 넣으면

$$P_n(\tau) = \int_{t=0}^{\tau} C_n(t)dt + \alpha[C_n^*(\tau)]$$

$$P_n(\tau) = \alpha^{n-1}\{(1-\alpha)h[n,x(\tau)] + \alpha^n f[n,x(\tau)]\} C_1^*(\infty), \quad n > 2 \quad (9)$$

여기서

$$h[n,x(\tau)] = x + (n-1)(e^{-x}-1) + e^{-x}\sum_{i=1}^{n-2}(n-i-1)\frac{x^i}{i!}, \quad n > 2 \quad (10)$$

이다. 식 (9)에서 $\alpha^n f[n,x(\tau)]$는 맥동반응시간의 마지막순간에 존재하던 중간체가 H_2기체의 흐름속에서 수소화되여 형성되는 생성물의 량을, $(1-\alpha)h[n,x(\tau)]\alpha^{n-1}$은 맥동반응시간에 형성되는 생성물의 량을 의미한다.

식 (9)에 $(CO+H_2)/H_2$맥동실험을 통하여 얻어진 생성물의 량을 넣고 계산하면 α와 x 및 $C_1^*(\infty)$를 구할수 있으며 τ가 주어진 조건에서 다음식에 의하여 k_2와 k_3을 구할수 있다.

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{k_2}{k_2+k_3} \\ x = (k_2+k_3)\tau \end{cases} \quad (11)$$

속도상수결정 각이한 맥동반응시간에 얻어진 탄화수소들의 생성량은 표 1과 같다. C_8 이상의 탄화수소는 맥동주기를 20여회 반복하여도 검출되지 않았다.

표 1. 각이한 맥동반응시간에 얻어진 탄화수소들의 생성량

τ/min	탄화수소생성량 /($\cdot 10^{-5}$mol)						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
4	25.7	4.92	3.46	2.38	1.42	0.88	0.34
8	43.8	8.36	6.84	4.31	3.21	2.35	1.31
12	76.7	9.85	8.01	4.43	3.71	2.88	1.83

표 1에서 보는바와 같이 맥동반응시간이 길어짐에 따라 탄화수소들의 생성량은 증가하였다. 이로부터 기체류분의 탄화수소생성물들가운데서 C_4, C_5, C_6을 선택하고 식 (11)을 리용하여 속도상수들을 결정하였다.

식 (9)를 C_4, C_5, C_6에 관하여 전개하고 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{cases} \dfrac{P_5}{P_4}=\dfrac{\alpha\left[\left(x-4-\alpha x+5\alpha\right)e^x+\left(4+3x+x^2+\dfrac{x^3}{6}-5\alpha-4\alpha x-\dfrac{3}{2}\alpha x^2-\dfrac{1}{2}\alpha x^3\right)\right]}{\left[\left(x-3-\alpha x+4\alpha\right)e^x+\left(3+2x+\dfrac{x^2}{2}-3\alpha-3\alpha x-\alpha x^2\right)\right]} \\ \dfrac{P_6}{P_5}=\dfrac{\alpha\left[\left(x-5-\alpha x+6\alpha\right)e^x+\left(5+4x+\dfrac{3}{2}x^2+\dfrac{x^3}{3}+\dfrac{x^4}{24}-6\alpha-5\alpha x-2\alpha x^2-\dfrac{1}{2}\alpha x^3-\dfrac{1}{12}\alpha x^4\right)\right]}{\left(x-4-\alpha x+5\alpha\right)e^x+\left(4+3x+x^2+\dfrac{x^3}{6}-5\alpha-4\alpha x-\dfrac{3}{2}\alpha x^2-\dfrac{1}{2}\alpha x^3\right)} \end{cases} \tag{12}$$

시오법을 리용한 계산에서 변수가 놓일수 있는 값구역을 알면 계산이 간단해지고 정확한 풀이를 얻을수 있다. 변수 α는 $0<\alpha<1$의 제한된 값을 가질수 있는데 실험에서 리용한 촉매우에서의 F—T반응은 고급파라핀이 우세하게 생성되므로 이때 α값은 0.5～1.0근방이다. 변수 x는 소비된 반응물 CO의 물질량범위로 주었다.

맥동반응시간을 각이하게 변화시키면서 얻은 C_4, C_5, C_6생성량에 기초하여 계산한 파라메터들은 표 2와 같다.

표 2. 계산된 파라메터들

τ/min	α	x	k_2 /min^{-1}	k_3 /min^{-1}	평균값/min^{-1}	
					k_2	k_3
4	0.837	4.314	0.903	0.176		
8	0.841	8.582	0.900	0.173	0.903	0.173
12	0.843	12.90	0.906	0.169		

표 2에서 보는바와 같이 계산된 파라메터들을 리용하여 식 (11)에서 $[C_1^*(\infty)]$를 구하면 $[C_1^*(\infty)]=3.57\times10^{-4}$mol이다. 이에 기초하여 식 (1)로부터 탄소수에 따르는 생성물들의 물질량을 계산하고 실험결과와 비교하면 그림 2와 같다.

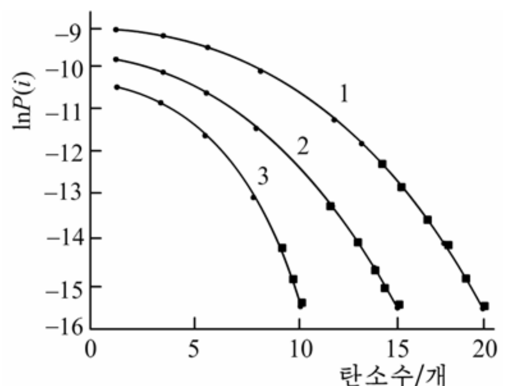


그림 2. 탄소수에 따르는 생성물량분포곡선
1—3은 τ가 각각 12, 8, 4min인 경우
■: 리론값, ●: 실험값

그림 2에서 보는바와 같이 계산결과와 실험결과는 비교적 잘 일치한다. 이 사실은 실험에서 결정한 사슬성장 및 정지단계의 반응속도상수가 비교적 잘 일치한다는것을 말하여준다.

그런데 여기서 주목되는것은 사슬성장단계의 반응속도상수값이 가지는 물리적의미이다. 표 2에서 보는바와 같이 사슬성장단계의 반응속도상수는 $k_2\approx0.9\text{min}^{-1}$이다. 이것은 1min동안에 촉매표면

활성점당 1개의 탄소사슬이 성장한다는것으로 해석할수 있다.

한편 앞에서 얻은 $[C_1^*(\infty)]=3.57\times10^{-4}$mol과 H_2흡착량측정실험에 기초하여 얻은 촉매표면의 금속코발트량(8.6×10^{-4}mol)으로부터 C_1^*종의 덮임률은 41.6%정도라는것을 알수 있다. 여기에 C_2^*, C_3^*, …, C_n^*흡착종들도 존재한다는 사실을 고려하면 대부분의 표면코발트가 CO수소화반응의 활성점으로 작용한다고 볼수 있다. 결국 F—T합성반응의 시공간거둠률이 작은것은 촉매표면의 활성점이 작아서가 아니라 탄화수소사슬의 성장속도가 매우 느리기때문이다.

다음으로 그림 2에서 보는바와 같이 τ에 관계없이 모든 곡선들이 슐쯔—플로리규칙과 어긋나게 곡선으로 되는데 곡선이 구부러진 정도는 τ가 짧을수록 더 심하다. 이것은 τ가 짧을수록 탄소사슬성장이 억제되여 반응은 저급탄화수소의 생성에 유리하게 진행된다는것을 말하여준다.

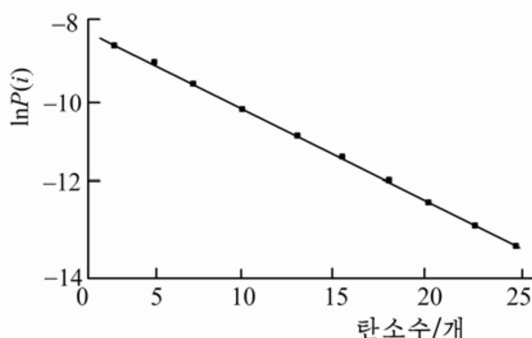


그림 3. 맥동반응시간을 30min으로 주고 계산한 생성물의 량

τ가 길수록 생성물분포는 정상상태에서의 생성물분포에 가까와지는데 약 30min후에는 주목하는 C_3～C_{25}까지의 구간에서의 생성물분포가 슐쯔—플로리규칙에 따른다는것을 알수 있다.(그림 3)

이 자료에 기초하여 반응초기에는 메탄을 비롯한 저급탄화수소들이 생성되며 30min이후에야 고급탄화수소들이 생성된다는것 즉 정상상태에 도달한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

맥동법을 리용하여 코발트계촉매우에서 F—T합성반응의 탄소사슬성장 및 정지단계의 속도상수를 결정한데 의하면 촉매표면에 존재하는 반응중간체 1개당 탄소사슬이 하나 증가하는데 거의 1min이 걸리며 촉매표면에 존재하는 금속코발트의 대부분이 활성점으로 작용한다는것을 알수 있다. 이로부터 F—T합성반응에서 탄소사슬의 성장속도가 매우 느리며 따라서 촉매와 반응물의 접촉시간을 늘여야 한다는 결론을 얻을수 있다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), **41**, 4, 40, 1995.
[2] **김일성**종합대학학보(자연과학), **41**, **11**, 34, 1995.
[3] C. R. Robert et al.; J. Catal., **85**, 78, 1984.
[4] Hang Wang et al.; Chin. J. Catal., **34**, 1914, 2013.
[5] Y. H. Sun et al.; Chin. J. Catal., **31**, 919, 2010.
[6] G. Z. Bian et al.; Energy Fuels, **17**, 799, 2003.
[7] W. P. Ma et al.; Ind. Eng. Chem. Res., **43**, 2391, 2004.
[8] Li Xue Fen et al.; Chin. J. Catal., **35**, 342, 2014.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Kinetic Study of Chain Propagation and Termination of Fischer−Tropsch Synthesis Reaction by Pulse Method

Kye Yong, *O Ki Chol*

We decided the rate constants of carbon chain propagation and termination of F−T synthesis reaction by using pulse method.

Key words: pulse method, F−T synthesis, kinetics

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

분광색차특성에 미치는 초기스펙트르의 영향

정유철, 리광혁

경공업공장들을 비롯하여 인민경제의 여러 부문에서 색차계를 리용하여 색제품의 질을 평가하기 위한 연구가 활발해지는데 맞게 분광기능을 가진 색차계[4, 5]를 개발하는것은 매우 중요한 문제로 나서고있다. 선행연구[1]에서는 가시선반사스펙트르의 예측에서 초기스펙트르의 영향을 고찰하였다.

우리는 이에 기초하여 초기스펙트르가 색차특성에 미치는 영향을 평가하여 분광색차계의 성능을 개선하기 위한 연구를 하였다.

1. 역해석수법에 의한 가시선반사스펙트르의 예측

가시선반사스펙트르로부터 색갈을 알아내는 방법은 많이 알려졌다.[2, 3] 그러나 주어진 색에 해당한 가시선반사스펙트르를 예측하는것은 하나의 색갈에 많은 스펙트르가 대응되는것으로 하여 매우 어려운 문제이다. 만일 색자리표외에 다른 정보를 더 보충하면 이 문제를 쉽게 해결할수 있다. 이 가능성을 확인하기 위한 계산절차는 다음과 같다.[1]

① 목적하는 R_0, G_0, B_0값을 설정한다.

② 적당한 초기스펙트르벡토르 $Sp^0(i)$, i=1～n을 가정하고 k=0으로 한다.

③ 다음식에 의하여 색자리표를 계산한다.

$$\begin{cases} R_k = \sum_{i=1}^{n} Sp^k(i) S_R(i) \\ G_k = \sum_{i=1}^{n} Sp^k(i) S_G(i) \\ B_k = \sum_{i=1}^{n} Sp^k(i) S_B(i) \end{cases} \tag{1}$$

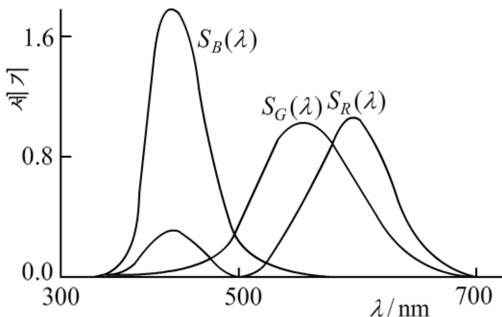


그림 1. 파장에 따르는 색함수

여기서 식 (1)은 색자리표 RGB를 계산하는 방법[2]에 기초한것인데 $S_R(i)$, $S_G(i)$, $S_B(i)$는 색함수(그림 1)에 대응되는 벡토르이다.

④ 다음식에 의하여 색성분차를 구한다.

$$\begin{cases} \Delta R_k = R_k - R_0 \\ \Delta G_k = G_k - G_0 \\ \Delta B_k = B_k - B_0 \end{cases} \tag{2}$$

⑤ 다음식으로 스펙트르벡토르를 수정한다.

$$Sp^k(i) = Sp^{k-1}(i) + \Delta R_k S_R(i) + \Delta G_k S_G(i) + \Delta B_k S_B(i) \tag{3}$$

⑥ 다음식으로 총오차 δ를 구하고 정해진 한계값보다 작으면 ⑦로 가고 크면 k를 증가시키고 ③∼⑤과정을 반복한다.

$$\delta = [(\Delta R_k)^2 + (\Delta G_k)^2 + (\Delta B_k)^2]^{1/2} \tag{4}$$

⑦ 스펙트르벡토르 $Sp^m(i)$을 출력한다. 이렇게 출력된 스펙트르벡토르는 초기에 설정된 색자리표 (R_0, G_0, B_0)을 정확히 반영하게 된다.

이상의 절차에 따라 각이한 색자리표 (R_0, G_0, B_0)에 대한 계산을 해보면 순환회수 150에서는 오차가 각이하게 나타나지만 250이상에서는 모든 총오차가 0.000 1이하로 된다는것을 알수 있다.

2. 분광색차특성에 미치는 초기스펙트르의 영향

각이한 초기스펙트르에 의하여 발생된 예측스펙트르의 모양이 분광색차특성에 어떤 영향을 주는가를 보았다. 색자리표 (R_0=0.3, G_0=0.6, B_0=0.4)를 가지는 록색을 목적하는 색으로 설정하였을 때 각이한 초기스펙트르에 대한 예측스펙트르들은 그림 2와 같다.

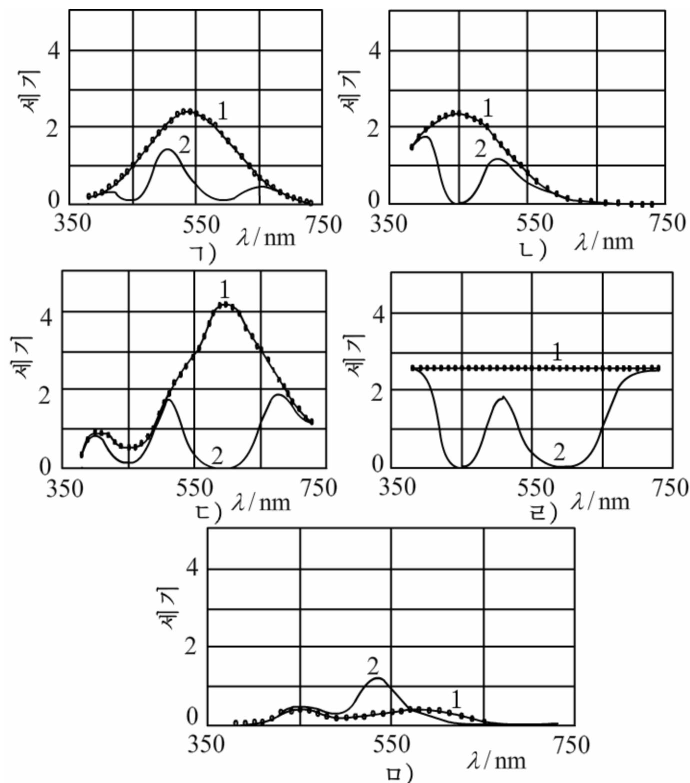


그림 2. 각이한 초기스펙트르(1)를 리용하여 예측한 록색의 가시선반사스펙트르들(2)
ㄱ)∼ㅁ)는 각각 밝은 록색, 청색, 황색, 흰색, 검은 록색에 해당한 경우

그림 2에서 1은 초기스펙트르이고 2는 예측스펙트르이다. 그림 2의 ㄱ)∼ㅁ)의 예측스펙트르들은 모두 록색을 주는 가시선반사스펙트르들이다.

그림 2에서 보는바와 같이 초기스펙트르의 모양이 크게 변하여도 파장 500∼550nm구간에서 봉우리의 모양은 크게 변하지 않는다. 따라서 각이한 초기스펙트르에 의하여 발생

된 예측스펙트르의 모양은 색갈과 밀접한 련관을 가지고있다.

이 관계를 정량적으로 보기 위하여 초기스펙트르들에 대한 예측스펙트르의 색자리표 *RGB*, $L^*a^*b^*$과 목적하는 색자리표(R_0=0.3, G_0=0.6, B_0=0.4)와의 색차값들을 비교하였다.(표)

표. 각이한 초기스펙트르에 대한 예측스펙트르의 색자리표와 목표색자리표들과 색차값들

초기 스펙트르	*RGB*			$L^*a^*b^*$			색차값
	R	*G*	*B*	L^*	a^*	b^*	
목표색	0.300 0	0.600 0	0.400 0	78.739	−36.017	15.734	0.00
ㄱ)	0.298 2	0.601 2	0.398 9	78.776	−36.398	15.930	0.43
ㄴ)	0.300 2	0.601 3	0.399 0	78.801	−36.197	15.962	0.29
ㄷ)	0.303 3	0.599 2	0.401 1	78.736	−35.527	15.597	0.51
ㄹ)	0.302 6	0.599 9	0.399 1	78.760	−35.796	15.892	0.27
ㅁ)	0.302 7	0.600 7	0.400 3	78.799	−35.799	15.802	0.24

표에서 보는바와 같이 각이한 초기스펙트르에 대하여 예측스펙트르의 모양은 약간씩 달라지지만 그 색차값은 0.5이하로 같은 색으로 평가된다. 즉 얻어진 예측스펙트르의 색갈은 목적하는 색과 일치한다. 이러한 경향성은 목적하는 색을 각이하게 설정해도 류사하게 나타난다. 따라서 색자리표로부터 가시선반사스펙트르를 얻으려면 대략적인 초기스펙트르를 알아야 한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

색자료로부터 가시선반사스펙트르를 얻자면 대략적인 초기스펙트르를 알아야 한다. 예측스펙트르는 측정되는 색갈을 정확히 표현한다.

참 고 문 헌

[1] 정유철; 과학기술전당통보, 58, 1, 38, 주체107(2018).
[2] 정유철; 계산화학, **김일성**종합대학출판사, 157, 주체106(2017).
[3] Q. Hu et al.; IEEE Trans. Image Process, 15, 1, 228, 2006.
[4] 秦国治; 涂料工业, 4, 83, 2015.
[5] 曹科武; 涂料工业, 5, 34, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Effect of Initial Spectrum on Characteristics of Spectroscopic Color Difference

Jong Yu Chol, Ri Kwang Hyok

To get a visible reflection spectrum from color data, it must be known about the rough initial spectrum. The value of color difference is represented correctly from this spectrum.

Key words: visible reflection spectrum, color coordination, color difference meter

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

레조르신디포스포로테트라염화물의 합성

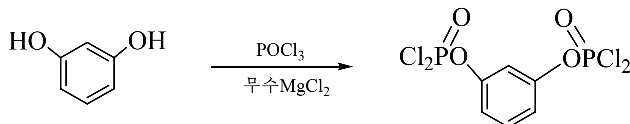
최충국, 장영만

현재 세계적으로 난연성이 높으면서도 환경에 영향을 주지 않는 무할로겐유기린계난연제에 대한 연구[3, 4]가 광범히 진행되고있다. 레조르신디포스포로테트라염화물은 유기린계난연제인 레조르신디페닐포스파트를 합성하기 위한 중간생성물로서 그 합성방법에 대하여서는 주로 특허[1, 2]로만 소개되였을뿐 구체적인 내용은 알려진것이 없다.

우리는 레조르신과 옥시염화린으로부터 레조르신디포스포로테트라염화물을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

레조르신디포스포로테트라염화물의 합성반응식은 다음과 같다.



온도계, 교반기, 랭각기가 설치된 1L 4구플라스크에 무수염화마그네시움 1.2g, 옥시염화린 550.82g, 레조르신 88.05g을 넣고 90℃에서 5h동안 교반하면서 반응시켰다. 반응후 먼저 상압증류하여 미반응옥시염화린을 제거한 다음 계속하여 150℃에서 감압(진공도 0.095Pa) 증류하여 연황색액체로 된 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 합성거둠률은 86.7%이다.

얻어진 생성물의 구조는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 확인하였다.

실험결과 및 고찰

촉매종류의 영향 촉매량 2.5질량%, 물질량비(레조르신 : 옥시염화린) 3, 반응온도 80℃, 반응시간 5h에서 촉매종류에 따르는 생성물의 거둠률변화를 고찰한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 4가지 촉매들중에서 $AlCl_3$인 경우 거둠률이 가장 높지만 착색되여 색을 띠는 경우가 많으므로 $MgCl_2$을 촉매로 리용하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

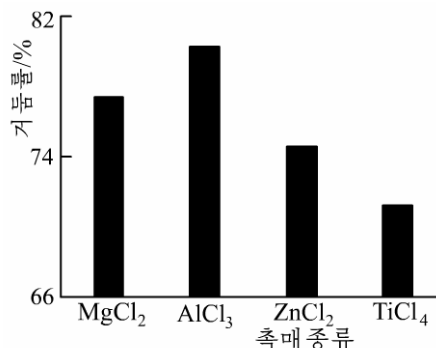


그림 1. 촉매종류에 따르는 거둠률변화

촉매량의 영향 물질량비(레조르신 : 옥시염화린) 3, 반응온도 75～80℃, 반응시간 5h에서 $MgCl_2$ 촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 촉매량이 2.0～2.5질량%일 때 거둠률이 가장 높다. 따라서 합리적인

촉매량은 2.0%질량이다.

물질량비의 영향 촉매량 2.0질량%, 반응온도 80℃, 반응시간 5h에서 레조르신디포스포로테트라염화물의 거둠률에 미치는 레조르신 : 옥시염화린물질량비의 영향은 그림 3과 같다. 물질량비는 레조르신을 기준으로 하여 정하고 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화를 검토하였다.

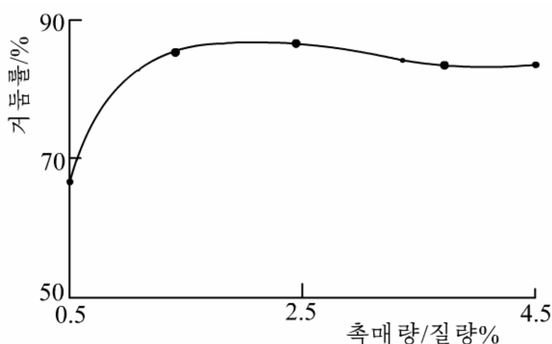


그림 2. 촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화

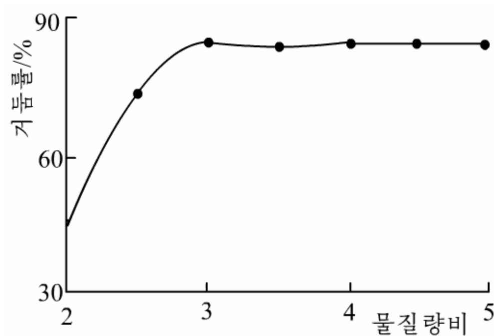


그림 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 3에서 보는바와 같이 물질량비(레조르신 : 옥시염화린)가 3일 때 생성물의 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 3이다.

반응온도의 영향 촉매량 2.0질량%, 레조르신 : 옥시염화린의 물질량비 3, 반응시간 5h에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 반응온도 90℃일 때 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 반응온도는 90℃이다.

반응시간의 영향 촉매량 2.0질량%, 레조르신 : 옥시염화린의 물질량비 3, 반응온도 90℃에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 5와 같다.

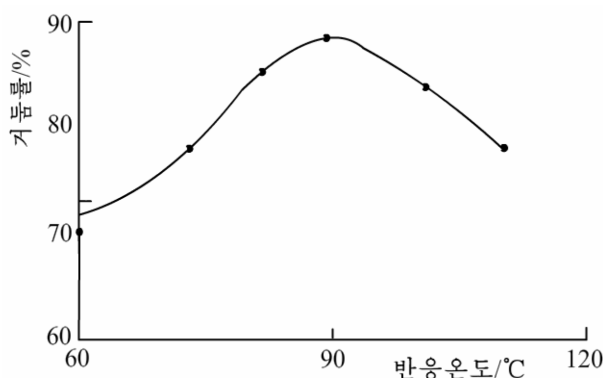


그림 4. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

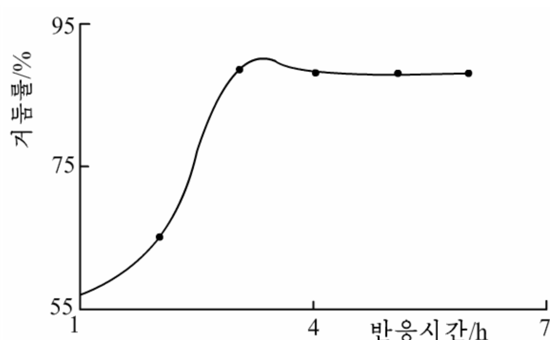


그림 5. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 5에서 보는바와 같이 반응시간이 3h일 때 생성물의 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 반응시간은 3h이다.

생성물의 구조확인 출발물질(레조르신)과 생성물(레조르신디포스포로테트라염화물)의 IR 흡수스펙트르는 그림 6과 같다.

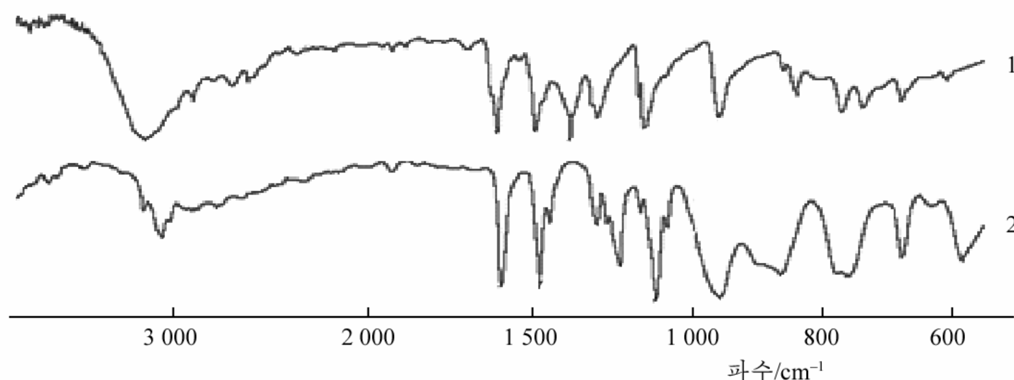


그림 6. 생성물의 IR흡수스펙트르
1－출발물질(레조르신), 2－생성물

그림 6에서 보는바와 같이 2에서는 출발물질에서 OH기와 관련한 3 181, 1 376cm^{-1}흡수띠는 보이지 않으며 출발물질에 없는 1 225(P=O), 1 110(P－O), 585cm^{-1}(P－Cl)흡수띠들이 나타났다. IR흡수스펙트르분석결과로부터 출발물질인 레조르신에 있던 O－H결합이 없어지고 대신 O－P결합이 생성되여 목적하는 생성물이 얻어졌다는것을 알수 있다.

맺 는 말

레조르신과 옥시염화린으로부터 레조르신디포스포로테트라염화물을 합성하기 위한 합리적인 반응조건은 물질량비(레조르신 : 옥시염화린)=3, 무수염화마그네시움촉매량 2.0질량%, 반응온도 90℃, 반응시간 3h이다.

참 고 문 헌

[1] L. T. Gunkel et al.; US 005281741 A, 1994.
[2] K. Tamura et al.; EP 1403272 B1, 2004.
[3] 姜丹蕾 等; 化工科技, 19, 5, 24, 2011.
[4] 李晓丽 等; 材料科学与工艺, 15, 6, 782, 2007.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Resorcin Diphosphoro Tetrachloridate

Choe Chung Guk, Jang Yong Man

The reasonable reaction conditions for synthesizing resorcin diphosphoro tetrachloridate from resorcin and phosphorus oxychloride are as follows: the molar ratio of resorcin and phosphorus oxychloride is 3, the amount of anhydrous magnesium chloride catalyst is 2.0wt%, the reaction temperature is 90℃ and the reaction time is 3h.

Key words: flame retardant, resorcin

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머합성

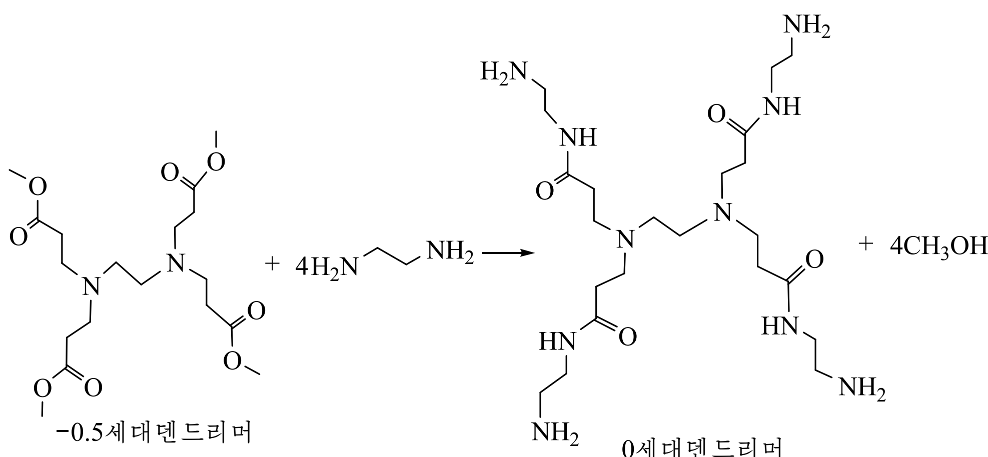
량성철, 김이철

초분자유기재료의 하나인 덴드리머는 크기와 모양을 정밀하게 조종할수 있고 특이한 물성과 표면에 수많은 관능기들을 수식할수 있는 등과 같은 특성들로 하여 빛응답특성을 가지는 분자소자, 나노촉매, 수감재료, 나노려과재료를 비롯한 여러가지 첨단재료로 리용하기 위한 연구[1－3]가 활발히 진행되고있다. 그러나 선행연구[4]에서 덴드리머합성에 대한 연구자료는 특허로만 간단히 소개되였을뿐 구체적인 내용은 소개된것이 거의나 없다.

우리는 에틸렌디아민을 출발물질로 하는 0세대PAMAM(폴리아미도아민)덴드리머를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

0세대PAMAM덴드리머합성반응은 다음과 같다.



0세대PAMAM덴드리머의 합성은 먼저 －0.5세대PAMAM덴드리머를 합성하고 그것을 리용하여 진행한다.

온도수감부와 전동교반기, 환류랭각기가 설치된 250mL 4구플라스크에 －0.5세대PAMAM덴드리머 3g, 에틸렌디아민 45g, 메타놀 30g을 넣고 60℃에서 8h동안 교반하면서 반응시켰다. 다음 반응물을 회전감압증발기에서 50℃, 10^{-3}Pa에서 30min간 감압증류하여 미반응물과 메타놀용매를 제거하였다. 다시 반응물에 공비혼합물(톨루올：메타놀=9：1) 7.9g을 첨가하여 30min간 감압증류한 다음 또다시 메타놀 10mL를 넣고 진공조건에서 30min간 농축하여 에틸렌디아민을 제거하였다. 얻어진 생성물은 무색의 기름상물질인 0세대PAMAM덴드리머이다.(3.33g, 89.5%)

합성된 생성물의 구조는 IR흡수스펙트르(푸리에변환적외선분광기《Nicolet 6700》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

−0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머를 합성하기 위한 반응에서 거둠률에 미치는 물질량비, 반응온도, 반응시간의 영향을 검토하였다.

물질량비의 영향 반응온도 60℃, 반응시간 8h일 때 −0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 −0.5세대PAMAM덴드리머의 겉면에 있는 4개의 카르보닐기에 대한 에틸렌디아민의 마이클부가반응에서 립체장애가 보다 커지기때문에 리론물질량비 4보다 훨씬 큰 100일 때 거둠률이 가장 높아지며 그 이상에서는 큰 변화가 없다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 100이다.

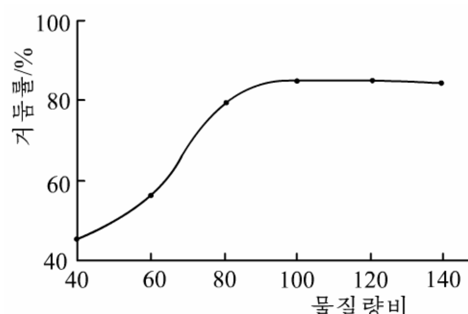


그림 1. 물질량비(에틸렌디아민 : −0.5세대PAMAM덴드리머)에 따르는 생성물의 거둠률변화

반응온도의 영향 물질량비(−0.5세대덴드리머 : 에틸렌디아민) 100, 반응시간 8h일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둠률이 증가하다가 60℃이상에서는 변화가 없다. 그것은 온도가 60℃이상으로 올라가면 덴드리머합성과정에 분자간 또는 분자내에서 활성기능단사이의 고리화반응이 일어나면서 덴드리머의 거둠률에서의 변화가 거의 없어지기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 60℃이다.

반응시간의 영향 물질량비(−0.5세대덴드리머 : 에틸렌디아민) 100, 반응온도 60℃일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 3과 같다.

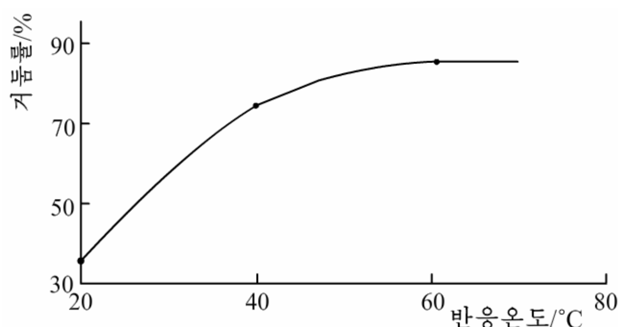


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

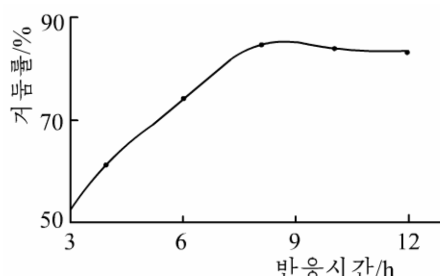


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 8h보다 길어지면 합성된 덴드리머분자사이에서 부반응이 일어나면서 거둠률이 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 합리적인 반응시간은 8h이다.

생성물의 구조확인 합성된 생성물의 IR투과스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 1 652cm^{-1}흡수띠는 산아미드의 C=O신축진동이며 1 554cm^{-1}

흡수띠는 N—H변각진동, 3 275cm^{-1}흡수띠는 아민기의 NH_2신축진동, 732cm^{-1}흡수띠는 메틸렌기의 변각진동흡수띠에 해당한것이다. 또한 이것은 표준스펙트르와 일치하였으므로 합성된 생성물이 0세대PAMAM덴드리머라는것을 알수 있다.

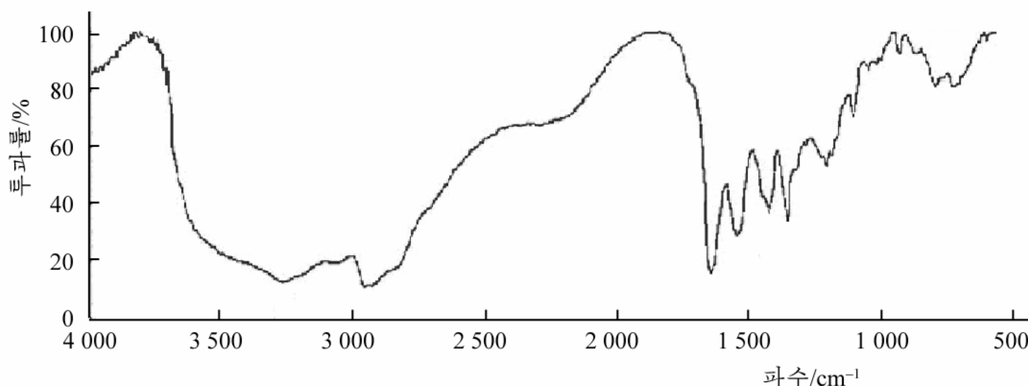


그림 4. 생성물의 IR투과스펙트르

맺 는 말

—0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머를 합성하기 위한 반응에서 합리적인 반응조건은 —0.5세대덴드리머에 대한 에틸렌디아민의 물질량비 100, 반응온도 60℃, 반응시간 8h이다.

참 고 문 헌

[1] R. James et al.; USP 2012/0259098 A1, 2012.

[2] J. Bethany et al.; Applied Catalysis, B 81, 225, 2008.

[3] Phendukani Ncube et al.; Applied Catalysis, A 495, 63, 2015.

[4] D. A. Tomalia et al.; USP 2004/0151689 A1, 2004.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of G0 PAMAM Dendrimer from Ethylenediamine

Ryang Song Chol, *Kim I Chol*

The reasonable reaction conditions for synthesizing the zero generation PAMAM dendrimer from ethylendiamine and —0.5 generation PAMAM dendrimer are as follows: the reaction time is 8h, the reaction temperature is 60℃ and the molar ratio of ethylenediamine and —0.5 generation dendrimer is 100.

Key words: ethylenediamine, methyl acrylate

김일성종합대학학보　　　　　　　　　　　　　　　　　　주체108(2019)년
화 학　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　제65권　제4호

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합성과 분리분석

양정혁, 박시문

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘과 그 유도체들은 식물의 세포분렬을 촉진하며 세포의 성장과 분화에 영향을 주고 일련의 다른 대사에도 직접 작용한다. 또한 뿌리의 활성을 높여줌으로써 영양물질을 빨아들이는데 긍정적영향을 주며 빛합성세기를 높여준다.[1]

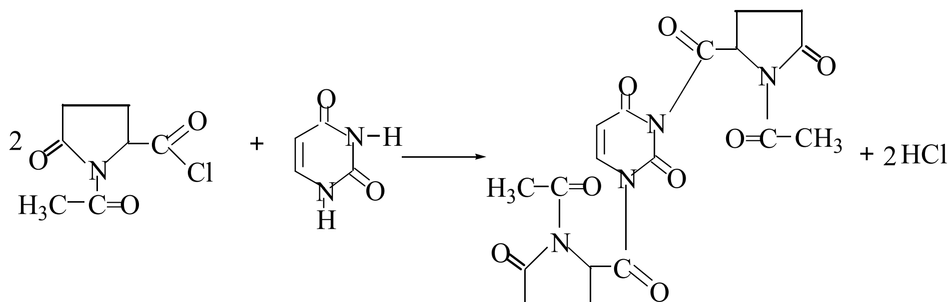
그리고 생체의 중요한 생리활성물질로서 뉴산합성의 기본물질로 되며 대장 및 콩팥의 기능을 높여준다. 또한 물질대사를 고르롭게 하고 뇌하수체를 자극하여 호르몬의 분비를 강화하기도 한다.[3]

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합성방법으로는 디클로로－2,4－디옥소피리미딘에 의한 합성방법이 알려져있다.[2]

우리는 2,4－디옥소피리미딘과 N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산염소무수물을 반응시켜 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘을 합성하고 합성조건들을 검토하였다.

실 험 방 법

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합성반응식은 다음과 같다.



온도계, 역류랭각기, 교반기가 달린 3구플라스크에 20.0g의 2,4－디옥소피리미딘과 디옥산 120.0mL를 넣는다. 그리고 계산된 량의 N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산염소무수물을 넣고 교반하면서 주어진 반응온도에서 일정한 시간동안 반응시킨 다음 반응물을 방온도까지 식히고 2～5℃에서 24h 방치한다. 이때 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘결정이 석출되는데 이것을 분리정제하고 거둠률을 결정하였다.

실험결과 및 해석

1) N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합성반응에 미치는 인자들의 영향

반응온도의 영향 N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산염소무수물 : 2,4－디옥소피리미딘의 물질량비 2.1, 반응시간 2h일 때 반응온도에 따르는 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘(생성물)의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

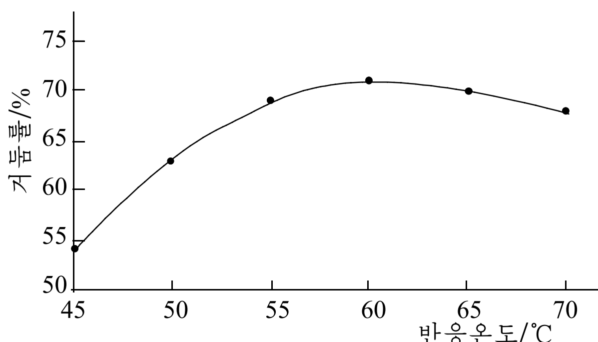


그림 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률은 증가하다가 반응온도 60℃이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 반응온도가 일정한 온도이상으로 높아지면 반응과정에 생긴 HCl의 영향으로 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 분해반응과 부반응들이 일어나 거둠률에 영향을 주기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 합리적인 반응온도는 60℃이다.

N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산염소무수물 : 2,4－디옥소피리미딘의 물질량비의 영향 반응온도 60℃, 반응시간 2h일 때 물질량비에 따르는 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

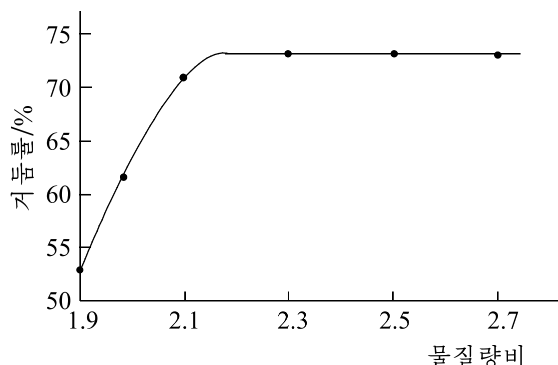


그림 2. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

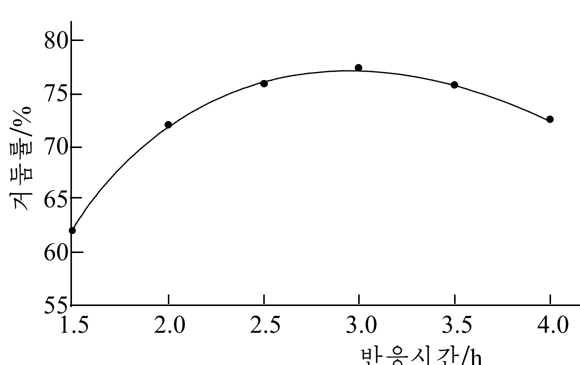


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 2에서 보는바와 같이 물질량비가 커짐에 따라 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률은 급격히 증가하다가 물질량비 2.3이상

에서는 변화가 없었다. 따라서 합리적인 물질량비는 2.3이다.

반응시간의 영향 반응온도 60℃, 물질량비 2.3일 때 반응시간에 따르는 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률은 증가하다가 반응시간 3h이상부터는 점차 감소하였다. 이것은 반응시간이 너무 길어지면 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 형성반응속도는 떠지고 HCl에 의한 여러가지 부반응물질이 형성되는것과 관련된다. 그러므로 반응시간은 3h로 하는것이 합리적이다.

결과 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합성반응최적조건은 디옥산용매에서 반응온도 60℃, 물질량비 2.3, 반응시간 3h이며 이때 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 거둠률은 77.5%였다.

2) N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 분리분석

녹음점측정 합성한 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘은 다음과 같이 분리정제하였다.

결정으로 얻어진 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘 15.0g을 취하여 증류수 50mL로 세척하고 에타놀 30mL로 다시 세척한 다음 초산에틸에스테르로 재결정화하였다.

분리정제한 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 녹음점측정값은 표 1과 같다.

표 1. N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 녹음점측정값

화합물	색갈 및 형태	녹음점/℃	
		측정값	선행연구[2]
N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘	흰색결정	276～278	278

표 1에서 보는바와 같이 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 녹음점측정값은 선행연구[2]의 녹음점과 잘 일치하였다.

얇은층크로마토그라프분석 얇은층판으로는 30mm×200mm의 《sillufol》을, 전개용매로는 석유에테르：초산에틸에스테르：아세톤=1：2：1인 혼합용매를, 현색제로는 I_2기체를 리용하였다.

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 얇은층크로마토그라프분석결과는 표 2와 같다.

표 2. N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 얇은층크로마토그라프분석결과

화합물	전개용매	R_f
N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘	석유에테르：초산에틸에스테르：아세톤=1：2：1	0.74
2,4－디옥소피리미딘		0.68
N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산		0.63

표 2에서 보는바와 같이 얇은층크로마토그라프분석에서 전개용매로 석유에테르：초산에틸에스테르：아세톤=1：2：1인 혼합용매를 리용할 때 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘이 완전히 분리정제된다는것을 알수 있다.

IR스펙트르분석 합성한 생성물의 IR투과스펙트르는 그림 4와 같다.

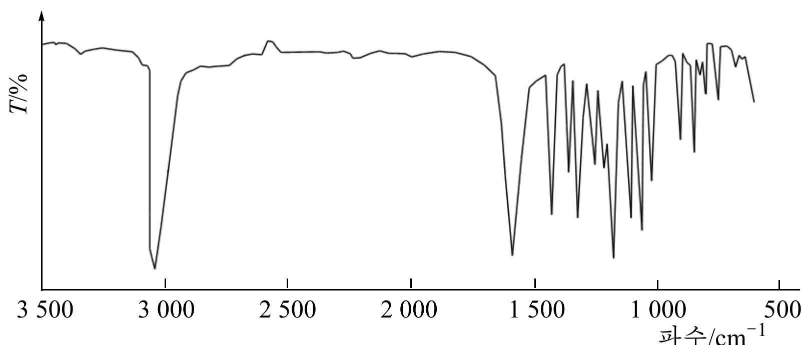


그림 4. 생성물의 IR투과스펙트르

그림 4에서 보는바와 같이 O－H기능단의 신축진동은 완전히 없어지고 피리미딘고리에서 C=O기능단의 신축진동은 1 678cm^{-1}, C=O기능단의 신축진동은 1 742cm^{-1}, CH_2의 C－H기능단의 신축진동은 2 875cm^{-1}, 피리미딘고리에서 C=C의 신축진동은 1 634 cm^{-1}, C－H기능단의 면외진동은 881cm^{-1}, 변각진동은 1 032cm^{-1}, C－N기능단의 신축진동은 1 324cm^{-1}, 피롤리딘고리에서 C－H기능단의 면외진동은 872cm^{-1}, 변각진동은 1 123cm^{-1}, C－N기능단의 신축진동은 1 335cm^{-1}에서 나타났다.

이로부터 합성된 생성물이 N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

N,N－비스(N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르보닐)－2,4－디옥소피리미딘의 합리적인 반응조건은 반응온도 65℃, N－아세틸－2－피롤리돈－5－카르본산염소무수물과 2,4－디옥소피리미딘의 물질량비 2.3, 반응시간 3h이다.

참 고 문 헌

[1] G. H. Bunce et al.; Chem. Rev., 3, 427, 2016.
[2] I. J. Pinnell et al.; J. Org. Chem., 93, 7, 385, 2013.
[3] 常民立 等; 药学学报, 3, 294, 2014.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis, Separation and Analysis of N,N－Bis(N−Acetyl −2−Pyrolidone−5−Carbonyl)−2,4−Dioxopyrimidine

Yang Jong Hyok, *Pak Si Mun*

We sythesized N,N−bis(N−acetyl−2−pyrolidone−5−carbonyl)−2,4−dioxopyrimidine by reacting N−acetyl−2−pyrolidone−5−carbonoic acid chlorine anhydride and 2,4−dioxopyrimidine and established the reasonable reaction conditions.

Key words: N,N−bis(N−acetyl−2−pyrolidone−5−carbonyl)−2,4−dioxopyrimidine, synthesis

5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸의 합성

리현일, 리상룡

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

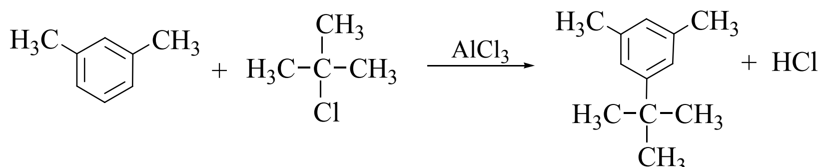
《향료연구소에서는 향료에 대한 연구를 심화시켜 질좋은 향료를 우리 나라에서 자체로 생산보장하도록 하여야 합니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제25권 199페지)

세계적으로 향료에 대한 수요가 높아짐에 따라 화장품의 질제고에서 중요한 의의를 가지는 향보류제를 개발하기 위한 연구[1－4]가 활발히 진행되고있다. 현재 비누 및 화장품용향료로서 널리 쓰이고있는 니트로사향은 자체의 냄새도 좋을뿐아니라 보류특성도 가지고있으며 일반적으로 쓰이는 알긴산소다, 키토잔을 비롯한 고체보류제들과는 달리 액체상태로 리용할수 있기때문에 세계적으로 생산량이 날로 늘어나고있다.

우리는 니트로사향중에서도 천연사향의 향기에 가장 가까우면서도 향보류성능이 높은 사향케톤을 개발하기 위하여 그 중간체인 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

기구로는 교반기, 온도계, 적하깔때기, 3구플라스크(500mL), 항온수욕조, 분액깔때기, 직관랭각기, 진공뽐프, 전자천평, 항온건조로를, 시약으로는 *m*－크실롤(화학순), 염화3급부틸(화학순), 무수염화알루미니움(화학순), 3% 염산, 5% 탄산소다용액, 무수염화칼시움, 얼음을 리용하였다. 반응식을 보면 다음과 같다.



교반기, 온도계, 적하깔때기가 설치된 3구플라스크에 질소기체를 통과시킨 다음 *m*－크실롤을 넣고 얼음욕에서 교반하면서 무수염화알루미니움을 첨가한다. 다음 여기에 염화3급부틸을 교반하면서 천천히 적하하고 일정한 반응온도에서 일정한 시간 반응시킨다. 이 반응용액을 다시 얼음물속에 넣고 교반하면서 가수분해시킨 다음 분액깔때기로 유기상을 갈라낸다. 얻어진 유기상물질을 3% 염산으로 세척하고 5% 탄산소다용액으로 중화한다. 이것을 물로 여러번 세척하고 무수염화칼시움으로 건조시킨 다음 감압증류하여 생성물을 얻는다.

실험결과 및 해석

물질량비의 영향 반응시간 6h, 반응온도 30℃, 무수염화알루미니움촉매 4g일 때 물질량비(*m*－크실롤 : 염화3급부틸)에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 1과 같다.

표 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

물질량비	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
거둠률/%	48.5	66.8	76.1	82.3	82.7

표 1에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸의 거둠률이 증가하다가 물질량비 1.3이상부터는 거의 변화가 없었다. 따라서 합리적인 물질량비는 1.3이다.

반응시간의 영향 반응온도 30℃, 무수염화알루미니움촉매 4g, 물질량비 1.3일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

반응시간/h	3	4	5	6	7
거둠률/%	48.5	66.8	76.1	82.3	82.5

표 2에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 반응시간 6h이후부터는 거의 변화가 없었다. 이로부터 반응시간을 6h로 선정하는것이 합리적이다.

반응온도의 영향 반응시간 6h, 무수염화알루미니움촉매 4g, 물질량비 1.3일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

반응온도/℃	10	20	30	40	50
거둠률/%	50.3	75.3	82.6	79.1	72.3

표 3에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둠률은 급격히 증가하다가 반응온도 30℃이상부터는 거둠률이 점차적으로 감소하였다. 이것은 일정한 온도이상부터는 부반응에 의해 생성물의 거둠률이 떨어지기때문이라고 볼수 있다. 따라서 합리적인 반응온도는 30℃이다.

촉매의 영향 반응온도 30℃, 반응시간 6h, 물질량비 1.3일 때 촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 4와 같다.

표 4. 촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화

촉매량/%	1	2	3	4	5
거둠률/%	65.1	78.3	82.3	82.7	82.8

표 4에서 보는바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 3%(알킬화제인 염화3급부틸)이상부터는 변화가 거의 없었다. 따라서 합리적인 촉매의 량은 3%이다. 결과 *m*－크실롤과 염화3급부틸로부터 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸을 합성하기 위한 가장 합리적인 반응조건은 *m*－크실롤：염화3급부틸의 물질량비 1.3, 반응시간 6h, 반응온도 30℃, 무수염화알루미니움촉매량은 3%라는것을 알수 있다.

생성물의 구조확인 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림과 같다.

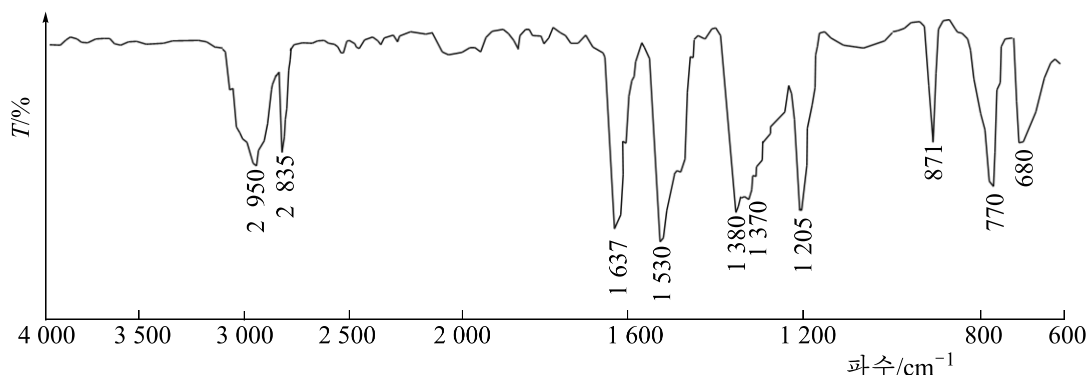


그림. 생성물의 적외선투과스펙트르

그림에서 보는바와 같이 2 950, 2 835cm^{-1}에서 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸의 메틸기와 1 380, 1 370cm^{-1}에서 3급부틸기의 특성흡수띠들이 나타났다. 이로부터 생성물이 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

m－크실롤과 염화3급부틸로부터 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸을 합성하고 합리적인 반응조건을 검토하였다. 결과 *m*－크실롤 : 염화3급부틸의 물질량비 1.3, 반응시간 6h, 반응온도 30℃, 무수염화알루미니움촉매량 3%일 때 5－3급부틸－1,3－디메틸벤졸이 82.3%의 거둠률로 얻어진다.

참 고 문 헌

[1] E. Khlebnikova; International Journal of Chemical Engineering and Applications, 1, 8, 61, 2017.
[2] M. Manman; RSC Advances, 12, 1, 2015.
[3] Ling Xu et al.; BMC Complementary and Alternative Medicine, 16, 3, 2016.
[4] O. R. P. David; Macromol. Eur. J. Org. Chem, 10, 1, 2016.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of 5-Tert-Butyl-*m*-Xylene

Ri Hyon Il, *Ri Sang Ryong*

We synthesized 5-tert-butyl-*m*-xylene from *m*-xylene and tert-butyl chloride. The reasonable reaction conditions are as follows: the molar ratio of *m*-xylene and tert-butyl chloride is 1.3, the reaction time is 6h, the reaction temperature is 30℃ and the amount of anhydrous aluminum chloride catalyst is 3%. Then the yield of 5-tert-butyl-*m*-xylene is 82.3%.

Key words: tert-butyl, alkylation, Friedel-Crafts reaction

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

초산비닐－아크릴산메틸－메타크릴산 3성분계공중합물의 분자량결정

윤 광 혁

생산공정이 더욱 정보화, 자동화되고 최신과학기술에 기초하여 모든 부문이 비약적으로 발전하고있는 오늘의 현실은 효능높은 접착재료들을 다양하게 연구개발할것을 절실히 요구하고있다. 아크릴계공중합물들은 그것이 가지고있는 여러가지 우수한 특성으로 하여 많은 분야들에서 리용되고있으며 여기서 공중합물의 분자량은 그 응용특성을 결정하는 매우 중요한 지표의 하나로 되고있다.[1－3]

우리는 가구용접착제로서 리용되는 초산비닐－아크릴산메틸－메타크릴산 3성분계공중합물의 분자량을 얽힘점도법으로 결정하였다.

실 험 방 법

고형분함량이 44.2질량%인 3성분계공중합물의 건조피막재료를 n－부타놀용매에 용해시키고 선행연구[4]의 방법대로 30℃의 온도에서 우벨로드형점도계를 리용하여 각이한 농도에 따르는 환산점도를 얻고 고유점도와 림계농도를 결정하여 공중합물의 분자량을 계산하였다.

실험결과 및 해석

3성분계공중합물용액에서의 고유점도결정 고분자사슬은 용매에 따라 그 퍼짐특성이 달라지므로 용액의 점도에 영향을 미치게 된다. 그러므로 고분자사슬의 구조와 용매와의 호상작용특성에 의하여 용매속에서의 사슬의 모양이 달라지며 이것은 점도변화로서 나타나게 된다.

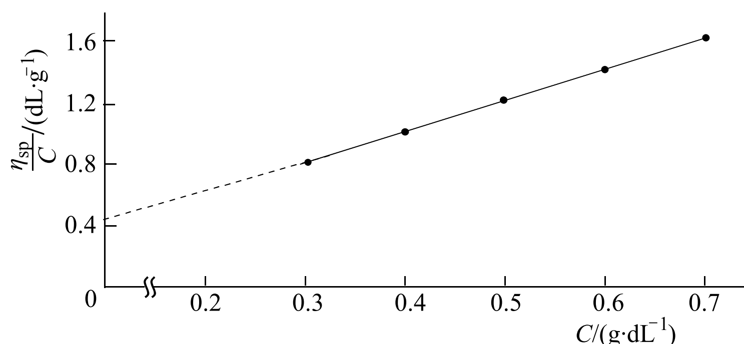


그림 1. 3성분계공중합물용액의 농도에 따르는 환산점도변화

3성분계공중합물용액(n－부타놀용매에 푼것)의 농도에 따르는 환산점도변화를 보면 그림 1과 같다. 여기서 η_{sp}는 비점도이다.

그림 1에서 보는바와 같이 3성분계공중합물용액의 농도가 증가하는데 따라 환산점도는 직선적으로 증가한다. η_{sp}/C와 C사이의 관계그라프에서 농도를 령으로 외삽하여 고유점도를 결정한데 의하면(30℃에서) 0.472dL/g이였다.

얽힘점도법에 의한 3성분계공중합물의 분자량결정 고유점도법칙에 의하면 고유점도와 분자량사이에는 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 관계가 있다. 여기서 $[\eta]$는 고유점도, M은 분자량, K와 α는 고분자와 용매의 류형과 온도에 의존하는 상수이다. 이때 lg$K$와 α사이에는 다음의 선형관계가 성립한다.

$$\lg K = \lg K_{\theta} - B(\alpha - 0.5) \tag{1}$$

여기서 K_{θ}는 θ상태에서의 몰고유점도상수이고 B는 상수로서 유연사슬의 경우에는 3.5±0.3, 중정도유연사슬의 경우에는 3.8±0.25, 강직사슬의 경우에는 4.0±0.2이다.

초산비닐－아크릴산메틸－메타크릴산의 3성분계공중합물사슬은 중정도유연사슬이라고 가정하고 계산하였다. 한편 얽힘점도법칙에 의하면 주어진 중합물림계농도 C^*과 고유점도 $[\eta]$와의 적 $[\eta]\cdot C^*$은 주어진 중합체－용매계에 대하여 일정한 상수로서 α와 다음의 관계에 있다.

$$[\eta]\times C^* = 1.517\alpha^{-1.25} \tag{2}$$

여기로부터 3성분계공중합물용액의 림계농도를 결정하여 공중합물의 분자량을 구하였다. lgη_{sp}－lg$C$사이의 관계곡선은 그림 2와 같다.

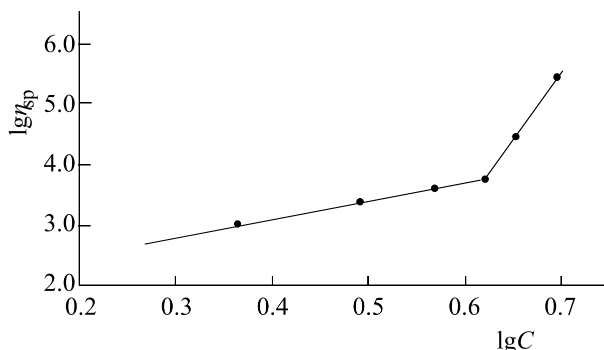


그림 2. lgη_{sp}－lg$C$사이의 관계곡선

그림 2에서 보는바와 같이 lg$C$가 증가하는데 따라 lgη_{sp}는 서서히 증가하다가 어떤 농도구간이상부터 급격히 증가하였다. 묽은 용액과 짙은 용액사이에 존재하는 이 변곡점이 바로 고분자사슬들의 얽힘이 일어나는 구간이며 이때의 농도가 림계농도이다. 이 곡선으로부터 lgC^*=0.629라는것을 알수 있다.

θ상태에서의 몰고유점도상수는 몰고유점도식을 리용하여 원자단기여법으로 계산하였다.

$$\widetilde{K} = m_0\sqrt{K_{\theta}} \tag{3}$$

$$\widetilde{K} = \sum n_i\widetilde{K}_i + 4.2z \tag{4}$$

여기서 m_0은 구조단위분자량, $\widetilde{K}$는 몰고유점도함수, $\widetilde{K}_i$는 원자단기여값, z는 구조단위당 골격원자의 수로서 비닐계에서는 2이고 디비닐계에서는 4이다.

초산비닐－아크릴산메틸－메타크릴산 3성분계공중합물구조단위에 있는 원자단들의 기여값들을 표 1에 주었다.

표 1. 원자단기여값

원자단	$\tilde{K}_i$	원자단	$\tilde{K}_i$
$-CH_2-$	2.35	$-COO$	9.0
$-\overset{\vert}{C}H-$	1.15	$>C<$	0
$-CH_3$	3.55	$-COOH$	8.0

표 1에 기초하여 θ상태의 몰고유점도상수를 계산한데 의하면 K_θ=7.61·10^{-4}dL/g이다.

고유점도와 림계농도로부터 α를 구하고 식 (2)로부터 K를 결정하여 공중합물의 분자량을 계산하였다.(표 2)

표 2. 3성분계공중합물의 계산된 지표들과 분자량

C^*/(g·dL^{-1})	$[\eta]$/(dL·g^{-1})	K	α	$\overline{M}_v$
4.261	0.472	68.9	0.798	6.405·10^4

표 2에서 보는바와 같이 3성분계공중합물의 분자량은 6.405·10^{4}정도이다.

맺 는 말

고형분함량이 44.2질량%인 초산비닐－아크릴산메틸－메타크릴산 3성분계공중합물의 분자량을 얽힘점도법으로 결정하였다. 결과 고유점도는 0.472dL/g, 3성분계공중합물의 분자량은 6.405·10^{4}정도이다.

참 고 문 헌

[1] M. S. Lord et al.; Macromolecules, 48, 346, 2015.

[2] William Michael; Journal of the Ceramic Society of Japan, 124, 484, 2016.

[3] J. Pionteck et al.; Journal of Macromolecular Science, B 51, 1, 1, 2012.

[4] A. Striolo et al.; Polymer, 42, 10, 4773, 2001.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Determination of Molecular Weight of Vinyl Acetate−Methyl Acrylate−Methacrylic Acid Three Components Copolymer

Yun Kwang Hyok

We determined the molecular weight of vinyl acetate−methyl acrylate−methacrylic acid three components copolymer by entanglement viscosity method. As the result, the intrinsic viscosity of copolymer is 0.472dL/g and the molecular weight is 6.405·10^4.

Key words: copolymer, molecular weight

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

L－페닐알라닌메틸에스테르염산염의 제조

김철혁, 리상룡, 안광철

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《식료가공공업부문에서 주체를 튼튼히 세워 우리 인민들의 구미에 맞는 여러가지 식료품들을 값싸고 먹기 편리하게 만들도록 하여야 하겠습니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제10권 354폐지)

L－페닐알라닌메틸에스테르염산염은 식료가공공업에서 절실히 필요한 단맛감재료인 아스파르테임제조의 중간물질의 하나이다.

아스파르테임을 합성하는데서 보호기를 도입한 L－페닐알라닌메틸에스테르염산염의 제조방법에 대해서는 구체적으로 알려져있지만[1, 2] 직접법에 의한 합성조건은 밝혀져있지 않다.

우리는 직접법으로 아스파르테임의 합성중간체인 L－페닐알라닌메틸에스테르염산염을 합성하고 그 합성에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 검토하였다.

실 험 방 법

기구로는 3구플라스크(500mL), 교반기, 자동온조조절기, 분액깔때기, 진공뽐프를, 시약으로는 L－페닐알라닌(화학순), 메타놀(화학순), 염화티오닐을 리용하였다.

먼저 교반기가 달린 3구플라스크에 계산된 량의 메타놀과 L－페닐알라닌을 넣고 일정한 온도에서 염화티오닐을 적하한다. 이 반응물을 적당한 온도에서 일정한 시간동안 교반하면서 반응시키고 다음 감압증류하여 미반응메타놀과 염화티오닐, SO_2을 제거한 후 L－페닐알라닌메틸에스테르염산염을 초산에틸에스테르와 에테르로 정제한다.

실험결과 및 해석

염화티오닐의 적하온도의 영향 L－페닐알라닌과 염화티오닐과의 반응은 발열반응이므로 적하속도를 조절하여 적하온도를 보장할수 있다. 반응온도 65℃, 반응시간 8h, 물질량비 10일 때 염화티오닐의 적하온도에 따르는 L－페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률변화는 표 1과 같다.

표 1. 적하온도에 따르는 L－페닐알라닌메틸에스테르의 거둠률변화

적하온도/℃	－15	－10	－5	0	5
거둠률/%	76.3	82.2	86.5	71.5	55.0

표 1에서 보는바와 같이 적하온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둠률이 커지다가 －5℃이상부터는 급격히 작아진다. 이것은 적하온도 －5℃이상부터는 부반응생성물들의 형성이 우

세해지기때문이라고 볼수 있다. 따라서 합리적인 적하온도는 −5℃이다.

메타놀과 L−페닐알라닌의 물질량비의 영향 염화티오닐의 적하온도 −5℃, 반응온도 65℃, 반응시간 8h일 때 메타놀과 L−페닐알라닌의 물질량비에 따르는 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염(생성물)의 거둠률변화는 그림과 같다.

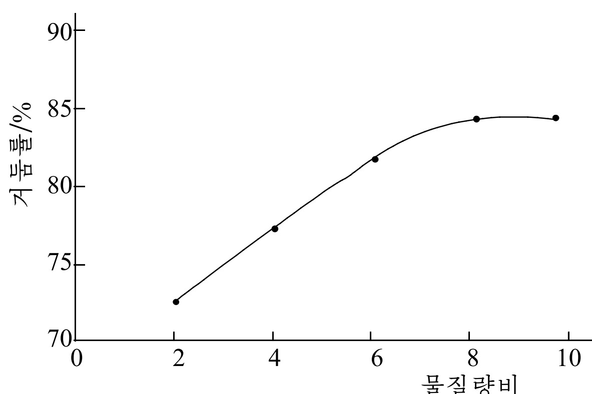


그림. 물질량비(메타놀 : L−페닐알라닌)에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 증가하는데 따라 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률은 증가하다가 물질량비 8이상부터는 변화가 없었다. 따라서 가장 합리적인 물질량비는 8이며 이때 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률은 84%이다.

반응온도의 영향 염화티오닐의 적하온도 −5℃, 물질량비 8, 반응시간 8h일 때 반응온도에 따르는 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률변화

반응온도/℃	40	45	50	55	60	65
거둠률/%	55.7	67.1	74.3	80.8	88.7	85.2

표 2에서 보는바와 같이 온도가 증가함에 따라 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률은 점차 증가하다가 60℃이상부터는 감소하였다. 이것은 반응물인 메타놀의 끓음점이 64.5℃인것으로 하여 거둠률에 영향을 주기때문이다. 따라서 적합한 반응온도는 60℃이며 이때 거둠률은 88.7%이다.

반응시간의 영향 염화티오닐의 적하온도 −5℃, 물질량비 8, 반응온도는 60℃일 때 반응시간에 따르는 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응시간에 따르는 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률변화

시간/h	4	5	6	7	8
거둠률/%	58.2	72.3	84.2	88.5	88.7

표 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 L−페닐알라닌메틸에스테르염산염의 거둠률은 점차 증가하다가 반응시간 7h이후부터는 변화가 거의 없었다. 그러므로 합리적인 반응시간은 7h이다.

맺 는 말

아스파르테임의 합성중간체인 *L*－페닐알라닌메틸에스테르염산염을 반응물로부터 직접 합성하고 합성반응에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 검토하였다. 반응의 최적조건은 염화티오닐적하온도 －5℃, 물질량비(메타놀：*L*－페닐알라닌) 8, 반응온도 60℃, 반응시간 7h이다.

참 고 문 헌

[1] E. Nakao; Journal of Organometallic Chemistry, 690, 2, 13, 2005.
[2] 山口静子; 臨床栄養, 91, 1, 43, 2012.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Preparation of *L*-Phenylalaninmethyl Ester Hydrochloride

Kim Chol Hyok, *Ri Sang Ryong* and *An Kwang Chol*

We directly prepared *L*-phenylalaninmethyl ester hydrochloride, the intermediate of aspartame synthesis, from the reactant and examined the influence of some factors on synthesis reaction. The optimum conditions of reaction are as follows: the dropping temperature of tionylchloride is －5℃, the molar ratio of methanol and *L*-phenylalanine is 8, the reaction temperature is 60℃ and the reaction time is 7h.

Key words: sweetening agent, *L*-phenylalaninmethyl ester hydrochloride

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

1,4-디히드록시안트라키논의 합성

조혁철, 맹대원, 김명희

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》 (《**김정일**선집》 증보판 제11권 138~139페지)

1,4-디히드록시안트라키논[1-3]은 합성섬유용 분산염료로 리용될뿐아니라 여러가지 분산염료를 합성하는 중간체로 리용된다.

우리는 프탈산무수물을 출발물질로 하여 합성섬유용 분산염료인 1,4-디히드록시안트라키논을 합성하고 합리적인 합성조건들을 검토하였다.

실 험 방 법

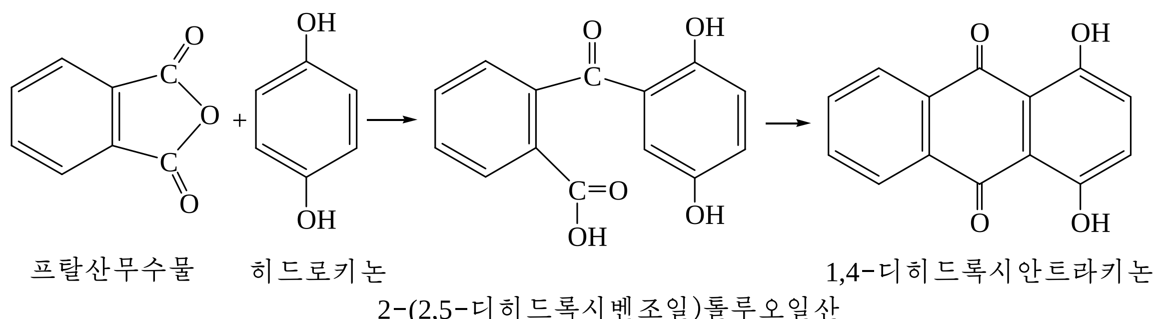
시약으로는 화학순인 프탈산무수물, 히드로키논, 붕산, 류산, 가성소다, 차아염소산나트리움을, 기구로는 3구플라스크, 자석교반기, 자석교반기가 달린 항온조, 진공뽐프, 흡인려과기를 리용하였다.

2-(2,5-디히드록시벤조일)톨루오일산의 합성 자석교반기가 달린 항온조에 설치된 250mL 3구플라스크에 프탈산무수물과 히드로키논, 붕산을 넣고 류산을 용매로 넣은 다음 155℃에서 12h정도 반응시킨다. 다음 물로 희석하여 교반하고 방치하여 웃층의 페산을 제거한다. 물세척을 3차 진행한 다음 순알카리속에서 pH 7까지 중화하여 1차생성물을 얻었다.

1,4-디히드록시안트라키논의 합성 우에서 얻은 1차생성물에 차아염소산나트리움을 적하하면서 1h동안 넣어주면 1,4-디히드록시안트라키논이 얻어진다.

합성한 1,4-디히드록시안트라키논의 녹음점을 모세관법으로 측정하고 적외선스펙트르분석은 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)에서 진행하였다.

1,4-디히드록시안트라키논의 합성반응식은 다음과 같다.



실험결과 및 해석

실험에서는 히드로키논 6g, 류산(98%) 30mL의 조건에서 생성물의 거둠률에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다.

1) 1,4-디히드록시안트라키논의 거둠률에 미치는 인자들의 영향

촉매의 영향 반응온도 155℃, 반응시간 12h, 프탈산무수물에 대한 히드로키논의 물질량비가 2일 때 반응계에 대한 촉매량을 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0g으로 변화시키면서 1,4-디히드록시안트라키논의 거둠률을 측정한 결과는 그림 1과 같다. 그림 1에서 보는바와 같이 촉매량이 많아질수록 생성물의 거둠률은 증가하다가 5.5g에서 90.1%로서 가장 높고 그 이상에서는 변화가 없다. 그러므로 촉매의 량을 5.5g으로 하는것이 좋다.

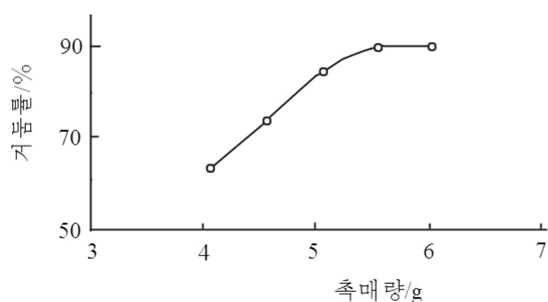


그림 1. 촉매의 량에 따르는 생성물의 거둠률변화

반응온도의 영향 촉매량 5.5g, 반응시간 12h, 프탈산무수물에 대한 히드로키논의 물질량비가 2일 때 반응온도를 125, 135, 145, 155, 165, 175℃로 변화시키면서 1,4-디히드록시안트라키논의 거둠률을 측정한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둠률이 증가하다가 155℃에서 가장 높으며 그 이상에서는 점차 감소한다. 따라서 적합한 반응온도는 155℃이다.

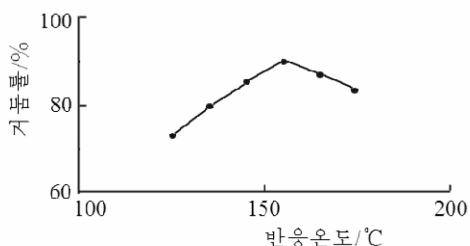


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

반응시간의 영향 촉매량 5.5g, 반응온도 155℃, 프탈산무수물에 대한 히드로키논의 물질량비가 2일 때 반응시간을 9, 10, 11, 12, 13, 14h로 변화시키면서 1,4-디히드록시안트라키논의 거둠률을 측정한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 12h이상부터는 변화가 없다. 따라서 적합한 반응시간은 12h이다.

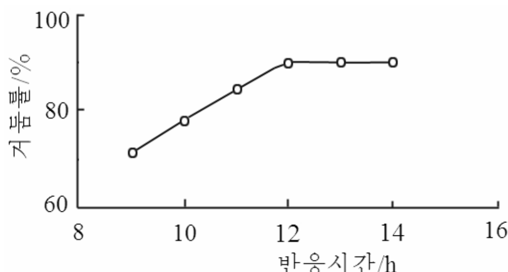


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

프탈산무수물에 대한 히드로키논의 물질량비의 영향 촉매량 5.5g, 반응온도 155℃, 반응시간 12h일 때 물질량비를 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2로 변화시키면서 1,4－디히드록시안트라키논의 거둠률을 측정한 결과는 그림 4와 같다.

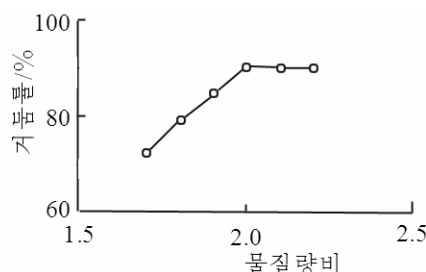


그림 4. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 4에서 보는바와 같이 프탈산무수물에 대한 히드로키논의 물질량비 2.0에서 생성물의 거둠률이 가장 높으며 그 이상에서는 변화가 없다. 따라서 적합한 물질량비는 2.0이다.

2) 생성물의 분석

생성물의 녹음점을 측정한 결과는 200～202℃로서 선행연구결과[2]와 일치하였다.

생성물과 표준물질의 적외선흡수스펙트르는 그림 5와 같다.

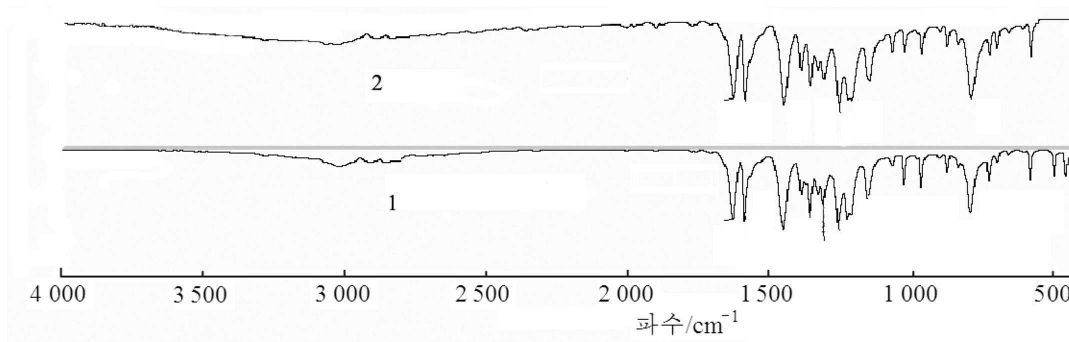


그림 5. 생성물과 표준물질의 적외선흡수스펙트르

1－표준물질, 2－생성물

그림 5에서 보는것처럼 생성물과 표준물질의 적외선흡수스펙트르는 거의 일치하였다. 따라서 생성물이 1,4-디히드록시안트라키논이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

붕산을 촉매로 리용하여 프탈산무수물과 히드로키논으로부터 1,4-디히드록시안트라키논을 합성하기 위한 합리적인 조건을 밝히고 녹음점측정과 적외선흡수스펙트르분석을 통하여 합성한 물질이 1,4-디히드록시안트라키논이라는것을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] Elisa Ghelardi et al.; Anal Bioanal Chem., 407, 1415, 2015.
[2] 谷晓丽; 辽宁化工, 29, 131, 2000.
[3] 何海兰; 精细化工产品手册, 化学工业出版社, 563～581, 2004.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of 1,4-Dihydroxyanthraquinone

Jo Hyok Chol, *Maeng Thae Won* and *Kim Myong Hui*

We synthesized 1,4-dihydroxyanthraquinone from the phthalic anhydride and hydroquinone by using boric acid as the catalyst and established the optimal reaction conditions of synthesis of 1,4-dihydroxyanthraquinone.

Key words: 1,4-dihydroxyanthraquinone, synthesis, hydroquinone

김일성종합대학학보　　　　　　　　　　　　　　　　　　주체108(2019)년
화 학　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　제65권　제4호

고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 무용매중합에 미치는 몇가지 인자들의 영향

류천일, 원백

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 과학기술로 경제발전의 길을 열고 과학기술로 경제를 이끌어나가야 한다는 관점과 립장을 가지고 우리 경제의 자립성과 주체성을 강화하며 인민생활을 향상시키기 위한 과학기술적방안과 실행대책을 명확히 세우고 집행해나가야 합니다.》

고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 립체규칙성중합에는 현탁중합, 무용매중합, 기상중합, 용액중합 등 여러가지 방법들이 리용되고있다.[3] 그가운데서도 단량체인 프로필렌매질속에서 진행하는 무용매중합은 공업적으로 많이 리용하고있는 중합방법이다.

프로필렌의 무용매중합에서 중합조건에 따라 촉매의 활성과 선택성 그리고 중합물의 특성이 많이 달라진다.

우리는 고활성담체촉매를 리용하여 프로필렌을 무용매중합하고 그것에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하였다.

실 험 방 법

실험에서 리용한 고활성담체촉매는 세가지 성분으로 이루어져있다. 즉 염화마그네시움에 담지된 티탄촉매성분, 공촉매(활성제)인 트리에틸알루미니움(TEA, $Al(C_2H_5)_3$), 제3성분(외부전자주개제)인 디페닐디메톡시실란(DPDMS, $(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$)으로 이루어져있다.

염화마그네시움에 담지된 티탄촉매성분은 선행연구[1, 2]의 방법으로 제조하였다. 공촉매로 트리에틸알루미니움(순)과 디페닐디메톡시실란(순)을, 원료로 프로필렌(화학순), 분자량조절제로서 수소(99.8%)를 리용하였다.

중합실험은 교반기, 티탄촉매성분과 공촉매 그리고 제3성분첨가를 위한 투입구, 온도계, 쟈케트, 중합물배출발브, 프로필렌계량조, 수소계량조가 설치된 15L 불수강가압반응기에서 진행하였다.

먼저 반응기를 건조시키고 마른 질소기체로 치환한 다음 상온에서 8L의 액체프로필렌을 리용하여 일정한 량의 트리에틸알루미니움을 반응기에 압송하고 교반하면서 디페닐디메톡시실란을 1L의 액체프로필렌으로 반응기에 압송한 다음 분자량조절제로서 수소를 7.5L 첨가하였다.

다음 일정한 량의 티탄촉매성분을 1L의 액체프로필렌으로 반응기에 투입하고 반응기의 온도를 5min이내에 중합반응온도까지 올리고 일정한 시간동안 중합하였다.

중합반응이 끝난 후 나머지프로필렌을 배기시키고 반응기의 온도를 랭각시킨 다음 질소기체로 반응계에 남아있는 프로필렌을 치환하였다.

반응기밑부분에 설치된 배출발브를 열어 나오는 중합물의 량에 따라 촉매의 활성을 평가하고 중합물의 이소탁트도와 녹음지수를 결정하였다.

중합물의 이소탁트도는 *n*-헵탄추출법으로 결정하였으며 녹음지수는 녹음지수측정장치(《XNR-450A》)에서 측정하였다.

실험결과 및 해석

Al/Ti물질량비의 영향 공촉매인 트리에틸알루미니움은 두가지 작용을 한다. 우선 티탄화합물을 알킬화하여 활성중심을 형성하게 하는것이며 또한 프로필렌에 있는 불순물(수분, 산소, CO, CO_2, 류황화합물 등)을 제거하는것이다.

Al/Ti물질량비변화에 따르는 촉매활성변화는 표 1과 같다.

표 1. Al/Ti물질량비변화에 따르는 촉매활성변화

Al/Ti물질량비	PP수지에 대한 촉매활성/($kg·g^{-1}$)
30	12.4
60	17.3
90	23.9
120	25.0
180	24.1
240	22.3

Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75℃, 중합시간 3h

표 1로부터 Al/Ti물질량비가 커짐에 따라 촉매활성이 높아지다가 물질량비(Al/Ti)=120에서 최대값을 나타내며 그 이상에서는 다시 낮아진다는것을 알수 있다. 물질량비가 작을 때 활성이 낮은것은 트리에틸알루미니움의 농도가 작아 촉매활성중심이 충분히 형성되지 못하였고 일부 공촉매가 불순물과 반응하여 자기활성을 잃었기때문이라고 볼수 있다. 그리고 물질량비가 클 때에도 활성이 낮은것은 공촉매가 형성된 촉매활성중심 Ti^{3+}을 Ti^{2+}으로까지 환원시켜 촉매활성중심을 불활성화시키기때문이라고 볼수 있다.

따라서 합리적인 Al/Ti물질량비는 120이다.

외부전자주개제의 영향 일반적으로 고활성담체촉매를 리용하여 이소탁트폴리프로필렌을 합성할 때 전자주개제들은 촉매활성과 이소탁트도에 큰 영향을 준다.[1] 제3성분으로서 디페닐디메톡시실란(DPDMS)을 리용하였으며 그것이 촉매의 성능과 중합물의 이소탁트도에 주는 영향을 검토하였다. Si/Ti물질량비변화에 따르는 촉매성능의 변화는 표 2와 같다.

표 2. Si/Ti물질량비변화에 따르는 촉매성능의 변화

Si/Ti물질량비	PP수지에 대한 촉매활성/($kg·g^{-1}$)	이소탁트도/%
0	17.4	89.0
2	18.5	96.2
4	25.0	96.5
6	24.1	96.3
8	23.9	95.5
10	21.6	92.4

Al/Ti물질량비 120, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75℃, 중합시간 3h

표 2에서 보는바와 같이 외부전자주개제를 넣지 않으면 활성과 중합물의 이소탁트도가 대단히 낮으며 그것의 첨가량이 증가함에 따라 촉매활성과 중합물의 이소탁트도가 점차 증가하여 물질량비 4에서 최대로 되고 그 이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 특히 제3성분이 중합물의 이소탁트도를 효과적으로 높이는 역할을 한다는것을 알수 있다. 선행연구[4]에 의하면 외부전자주개제가 아탁트활성중심은 불활성화시키고 이소탁트활성중심을 활성화시키며 아탁트활성중심을 이소탁트활성중심으로 전환시킨다고 하였는데 실험자료도 역시 선행연구자료와 일치하였다. 그러므로 합리적인 Si/Ti물질량비는 4이다.

촉매농도의 영향 PP수지에 대한 촉매활성에 주는 촉매농도의 영향은 표 3과 같다. 표 3으로부터 촉매농도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 높아지다가 촉매농도 0.06%에서 최대값을 나타내며 그 이상에서는 다시 활성이 낮아진다는것을 알수 있다.

표 3. 촉매농도가 촉매활성에 주는 영향

촉매농도/%	PP수지에 대한 촉매활성/$(kg \cdot g^{-1})$
0.02	7.4
0.04	13.3
0.06	25.0
0.08	19.2
0.10	18.5

Al/Ti물질량비 120, Si/Ti물질량비 4, 중합온도 75℃, 중합시간 3h

따라서 합리적인 촉매농도는 0.06%이다.

중합온도의 영향 60～85℃의 온도범위에서 중합온도변화에 따르는 PP수지에 대한 촉매활성, 중합물의 이소탁트도와 녹음지수의 변화를 검토하였다.(그림 1과 표 4)

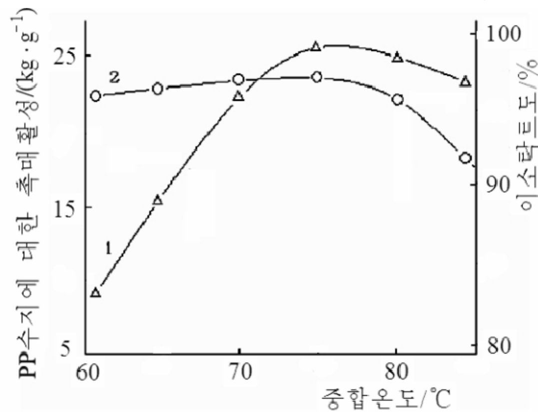


그림 1. 중합온도에 따르는 촉매활성(1)과 중합물의 이소탁트도(2)의 변화
Al/Ti물질량비 120, Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합시간 3h

표 4. 중합온도변화에 따르는 중합물의 녹음지수의 변화

중합온도/℃	녹음지수/$(g \cdot min^{-1})$
60	0.25
70	0.45
75	0.60
80	0.90
85	1.50

Al/Ti물질량비 120, Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합시간 3h

그림 1로부터 중합온도가 촉매의 중합활성에 큰 영향을 미친다는것을 알수 있다. 60℃에 비하여 75℃에서의 중합활성은 거의 3배로 높아졌다.

한편 중합물의 이소탁트도는 비교적 일정하다가 75℃에서부터 감소하기 시작하여 85℃에서 제일 낮아졌다. 표 4로부터 녹음지수는 중합온도변화에 따라 거의나 선형적으로 증가한다는것을 알수 있다. 가장 합리적인 중합온도는 75℃이다.

중합시간의 영향 중합시간변화에 따르는 촉매의 활성변화를 1～4h의 범위에서 검토하였다.(그림 2)

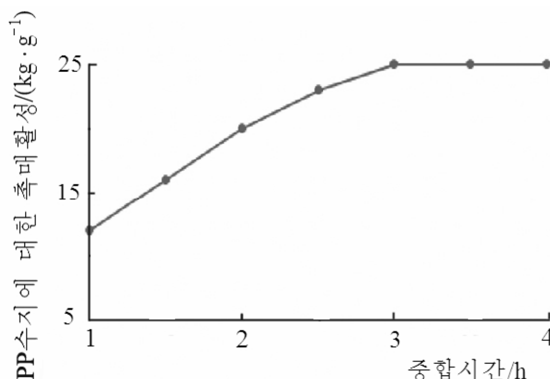


그림 2. 중합시간변화에 따르는 촉매활성의 변화
Al/Ti물질량비 120, Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75℃

그림 2로부터 촉매활성은 중합시간의 변화에 따라 높아지다가 3h만에 최대로 되며 그 이상에서는 거의나 변하지 않는다는것을 알수 있다. 그러므로 합리적인 중합시간은 3h이다.

맺 는 말

고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 무용매중합에 주는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 합리적인 중합조건을 찾았다.

Al/Ti물질량비 120, Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75℃, 중합시간 3h이다.

참 고 문 헌

[1] 원백 등; 화학공업, 1, 12, 주체96(2007).
[2] Kioka Mamoru et al.; WO13794, 1997.
[3] 陈海旭 等; 石油化工, 43, 7, 780, 2014.
[4] 角五正弘 等; 高分子, 38, 12, 1054, 1989.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Effects of Several Factors on the Solventless Polymerization of Propylene by High–Active–Carrier Catalyst

Ryu Chon Il, Won Paek

We examined the effects of several factors on the solventless polymerization of propylene by high–active–carrier catalyst and determined the appropriate polymerization condition.

The molar ratio of Al and Ti is 120, the molar ratio of Si and Ti is 4, the concentration of catalyst is 0.06%, the polymerization temperature is 75℃ and the polymerization time is 3h.

Key words: solventless polymerization, catalyst

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

활성탄담지산화동흡착제의 아르신흡착성능에 대한 연구

리선일, 리종과, 김철웅

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《우리의 과학연구사업은 자립적민족경제의 위력을 충분히 발휘하도록 하는데 이바지하는 과학연구사업으로 되여야 하며 과학연구성과들은 현실에 제때에 도입되여야 합니다.》

아르신(AsH_3)은 원료프로필렌뿐아니라 천연가스, 연료가스, 합성가스 등에도 들어있으면서 그것을 리용하는 화학공정들에서 촉매독으로 되고있다.[2, 3] 그러므로 아르신이 촉매독으로 되고있는 모든 화학공정들에서 원료속의 아르신을 제거하기 위한 정제공정이 필수적으로 제기된다. 흡착의 방법으로 아르신을 제거하기 위한 일련의 연구[1, 2]들이 진행되였지만 산화동을 활성탄에 담지시킨 흡착제의 아르신흡착성능을 구체적으로 소개한 자료는 거의나 없다. 우리는 활성탄에 산화동을 담지시킨 아르신흡착제를 제조하고 그 흡착성능을 검토하였다.

1. 흡착제의 제조

담체로 리용한 활성탄의 조성에 대한 EDS분석결과는 표와 같다.

표에서 알수 있는바와 같이 활성탄에서 산소의 몫은 보통의 활성탄(산소의 함량이 6～7%)에 비하여 비교적 상당히 크다. 활성탄의 흡착성능과 물에 대한 적심성은 주로 이 산소기능단의 영향을 많이 받는데 활성탄에서 산소함량이 클수록 흡착성능과 친수성이 높아진다. 이것은 활성탄을 흡착제 및 담체로 쓸수 있는 유리한 측면이다. 즉 아르신흡착의 견지에서 그리고 초기적심침적법으로 흡착제를 제조하는 측면에서 유리하다.

표. 활성탄의 조성

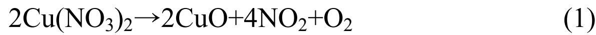
원소	함량	
	질량%	원자%
C	80.45	85.64
O	16.29	13.02
Si	1.11	0.51
Al	0.92	0.44
Fe	0.52	0.12
S	0.35	0.14
Ca	0.14	0.04
Mg	0.11	0.06
K	0.11	0.03

실험에 의하면 이 활성탄의 최대초기적심량은 활성탄 1g당 침적액 0.5g이다.

흡착제는 초기적심침적법[4]으로 제조하였다. 활성탄담지산화동흡착제의 제조공정은 그림 1과 같다.

그림 1과 같은 제조공정을 반복하는 방법으로 흡착제에서 산화동의 함량을 조절하였다. 여기서 자연건조는 겉보기에 활성탄이 마른것처럼 보일 때까지 진행하며 마지막 열분해단계에서는 반드시 불활성분위기를 조성해주어야 한다. 불활성분위기를 조성해주어야 하는것은 담체가 연소성물질인 탄소로 이루어진 활성탄이라는것, 그리고 활성탄에 담지시키려는 성분인 산화동이 일반적으로 연소촉매라는것과 관련된다. 즉 열분해공정의 온도에서 활성탄이 연소될수 있다는 사정

과 관련된다. 실험에서는 질산동(22.4질량%)수용액을 침적액으로, 질소를 불활성분위기기체로 리용하였다. 활성탄 1g에 대한 침적액의 최대초기적심량이 0.5g이므로 반응 (1)에 의하면 1회제조공정으로 얻을수 있는 흡착제에서 산화동의 최대함량은 4.53질량%이다.



$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2 \quad (1)$$

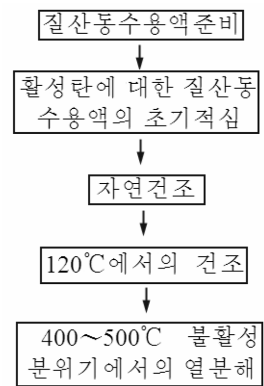


그림 1. 흡착제의 제조공정

2. 흡착제의 아르신흡착성능

아르신발생 및 실험방법 아르신은 다음의 방법[5]으로 발생시켰다.

2.5mol/L 염산, 15% 요드화칼리움용액, 5% 2염화석용액, 1.32% 삼산화이비소용액, 금속아연쪼각 등을 준비한다. 다음 기체유도관이 설치되여있는 반응기에 삼산화이비소용액 5mL, 염산 10mL, 요드화칼리움용액 2mL, 2염화석용액 1mL를 넣고 방온도에서 15min정도 놓아두었다가 여기에 금속아연쪼각 5g을 넣는다. 그러면 반응기안에서 아르신발생반응이 일어나는데 이렇게 발생되는 아르신을 흡착제에 통과시켜 늘어나는 흡착제의 질량을 재는 방법으로 흡착량을 결정하였다. 이때 발생되는 아르신은 약 0.05g정도이다.

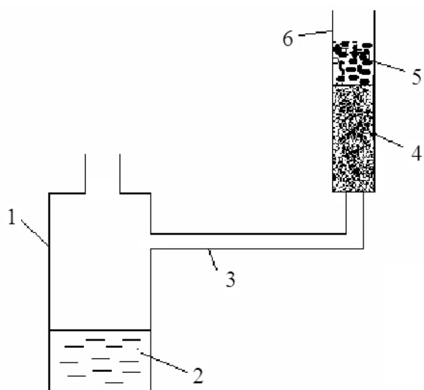


그림 2. 흡착실험장치원리도
1－아르신발생반응기, 2－아르신발생반응액, 3－기체유도관, 4－액체비말방지솜, 5－흡착제, 6－흡착탑

실험과 관련한 흡착실험장치원리도는 그림 2와 같다. 실험에서 리용한 흡착제의 립도는 0.4～2mm, 흡착탑의 직경은 5mm, 흡착제의 충전량은 0.1g정도, 충전밀도는 0.5g/cm^{3}정도이다. 아르신발생반응기안에 아연쪼각 5g을 미리 넣은 상태에서 아르신발생을 위한 나머지용액들을 앞에서와 같은 량으로 혼합한것(혼합후 방온도에서 15min이상 놓아둔것)을 반응기 웃부분의 입구로 넣은 다음 인차 입구를 막고 반응기에서 기체가 더는 발생하지 않을 때까지 놓아둔다. 그림 2로부터 알수 있는바와 같이 발생되는 기체는 기체유도관을 거쳐 흡착탑의 흡착제층을 통과하면서 흡착제에 아르신이 흡착되게 된다. 보통 반응은 상온에서 1.5h정도이면 끝난다. 이상이 1회의 실험과정이다. 흡착제를 고정하고 매 실험마다 흡착제의 질량을 재면서 질량이 더는 늘어나지 않을 때까지 앞에서 말한 실험과정을 반복하였다. 실험을 반복할 때마다 실험전에 흡착제를 120℃에서 10min동안 건조시켰다. 마지막으로 잰 질량에서 흡착전 흡착제의 질량을 덜어낸 값을 주어진 흡착제의 아르신포화흡착량으로 하였다.

실험조건은 다음과 같다.

온도 20℃, 압력 0.1MPa, 흡착제충전량 0.1g, 흡착제충전체적 0.2cm^3(충전직경 0.5cm, 충전높이 1cm), 아르신의 농도 4.8체적%, 아르신기체의 공간속도 930～1 400h^{-1}

아르신흡착성능검토 앞에서와 같은 방법으로 흡착제에서 산화동함량에 따르는 아르신포화흡착량을 결정하였다.(그림 3)

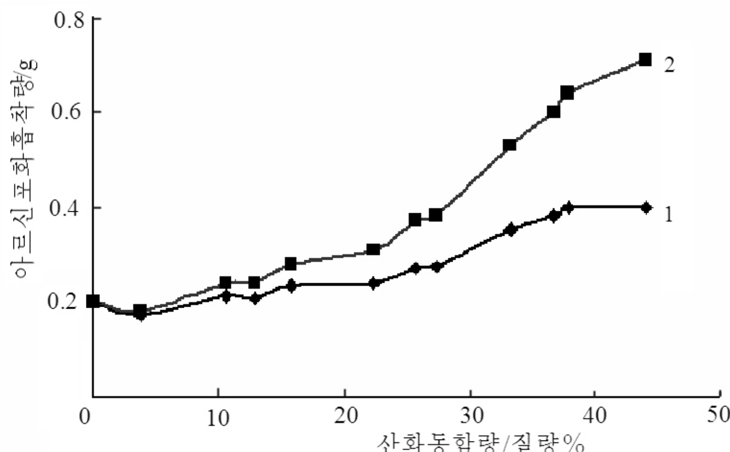
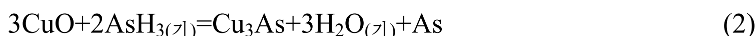


그림 3. 흡착제에서 산화동의 함량에 따르는 아르신포화흡착량
1－흡착제 1g당 흡착량, 2－담체 1g당 흡착량

그림 3에서 보는바와 같이 활성탄에 담지시키는 산화동함량이 많을수록 흡착제의 아르신포화흡착량이 거의 병행적으로 높아지며 산화동의 함량이 최고 40질량%정도일 때까지 아르신을 흡착한다. 또한 활성탄을 그대로 흡착제로 리용할 때보다 산화동을 활성탄에 담지시켜 흡착제로 리용하면 아르신의 흡착량을 활성탄에 비해 3.5배까지도 늘일수 있다는것을 알수 있다. 선행연구[2]에 의하면 아르신의 흡착은 반응 (2)에 의한 화학흡착으로 보고있다.



$$3CuO+2AsH_{3(기)}=Cu_3As+3H_2O_{(기)}+As \quad (2)$$

그러나 우의 실험결과는 반응 (2)에 의한 화학흡착만으로는 설명할수 없다. 다시말하여 반응 (2)에 의한 화학량론관계로 따져보면 측정된 흡착량이 반응 (2)에 의한 흡착량을 초과하는데 이것은 활성탄담지산화동흡착제에 의한 아르신의 흡착이 반응 (2)에 의해서만 진행되지 않는다는것을 말해준다. 선행연구[1]에서는 활성탄에서 산소와 류황기능단들이 아르신을 산화하여 삼산화이비소나 오산화이비소와 같은 비소산화물을 만드는 촉매적역할을 하거나 또는 직접 아르신흡착에 참가하는 방식으로도 활성탄에서의 아르신흡착이 일어난다고 하였다. 이로부터 실험결과가 반응 (2)에 의한 화학흡착량을 초과하는것은 흡착제의 산화동만이 아니라 활성탄의 산소나 류황기능단들도 아르신흡착에 참가하기때문이라고 해석할수 있다. 즉 흡착제에서 아르신의 흡착과 관련하여 생겨나는 흡착종에는 Cu_3As, As외에 As_2O_3, As_2O_5, 비소-류황화합물도 있을수 있다.

맺 는 말

1) 초기적심침적법으로 활성탄을 담체로 하는 산화동흡착제를 제조할수 있다. 질산동을 전구체로 하는 경우 최종열분해는 400～500℃의 질소분위기에서 진행하여야 한다.

2) 흡착제에서 산화동함량이 많을수록 흡착제의 아르신포화흡착량이 거의 병행적으로 높아진다. 이로부터 흡착제에서 산화동함량을 높이는 방법으로 흡착제의 아르신포화흡착량을 흡착제질량의 40%정도(담체활성탄질량의 60%정도)까지도 높일수 있으며 결과 활성탄을 그대로 흡착제로 리용할 때보다 산화동을 활성탄에 담지시켜 흡착제로 리용하면 아르신흡착량을 활성탄에 비해 3.5배까지도 높일수 있다.

참 고 문 헌

[1] C. Petit et al.; Carbon, 48, 1779, 2010.
[2] R. Quinn et al.; Ind. Eng. Chem. Res, 45, 6272, 2006.
[3] K. J. Uffalussy et al.; Ind. Eng. Chem. Res, 53, 7821, 2014.
[4] J. Regalbuto; Catalyst Preparation Science and Engineering, CRC Press, 341, 2007.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Arsine Adsorption Capacity of Activated Carbon−Supported Copper Oxide Adsorbent

Ri Son Il, *Ri Jong Gwa* and *Kim Chol Ung*

Arsine adsorbent was prepared by supporting copper oxide on activated carbon with incipient wetting precipitation method and arsine adsorption capacity was studied. Arsine adsorption quantity of this adsorbent increases according to the amount of copper oxide. Maximum adsorption quantity is about 40% of adsorbent weight − 3.5 times as much quantity as compared with that of the activated carbon.

Key words: activated carbon, copper oxide, arsine adsorption

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

파수지의 실험적인 열분해특성에 대한 분자동력학적해석

신미경, 정유철

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《페설물과 도시오물을 원료로 다시 재생하여 생산에 리용하는데 깊은 관심을 돌려야 합니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제22권 313페지)

파수지의 열분해특성을 잘 아는것은 생활과정에 나오는 파수지를 처리하여 환경오염문제를 해결하는것과 함께 긴장한 원료, 연료문제를 푸는데서 중요한 문제로 나선다. 이로부터 파수지의 종류에 따르는 열분해특성을 밝히기 위한 실험적연구[2]들이 많이 진행되였으나 그 과정을 구체적으로 해석하지 못하고있다.

이 론문에서는 파수지의 기본성분인 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티롤(PS)과 그것들의 혼합계에 대한 열분해과정을 분자동력학법으로 모의하고 그로부터 파수지의 열분해특성을 해석하였다.

1. 파수지의 열분해과정에 대한 모의방법

흔히 생활과정에 나오는 파수지에는 PE, PP, PS가 많은 몫을 차지하고있다.[4] 파수지속에 들어있는 이 세가지 고분자중합물들이 열분해과정에 어떤 생성물들이 나오는가 하는것을 실험적인 방법으로 확정하기는 어렵다. 이러한 결과를 얻자면 분자동력학법과 같은 계산화학적방법에 의거하여야 한다.

분자동력학법을 리용한 파수지열분해과정의 모의방법은 다음과 같다.

열분해과정모의를 위한 수지의 구조모형화 PE, PP, PS의 개별적인 수지고분자들의 초기모형구성에는 Materials Studio(Accelrys) 8.0의 자료기지에 들어있는 구조들이 리용되였다. 이 초기의 수지모형들(PE모형, PP모형, PS모형으로 략함)에는 각각 1 199, 1 202, 1 122개의 원자들이 포함되여있다.

파수지에 대한 초기모형은 선행연구[2]에 따라 질량비가 각각 PE：PP：PS=32：47：21과 PE：PP：PS=15：60：25가 되도록 구성하였다. 이때 이 두 파수지모형(Mix1모형과 Mix2모형으로 략함)에는 각각 1 200, 1 199개의 원자들이 포함되여있다.

3개의 수지모형과 두 파수지모형의 최적구조는 Materials Studio(Accelrys) 8.0의 분자계산프로그람 Focite에서 Dreiding힘마당[3]을 리용하여 구조최적화 및 모의소둔, 298K과 0.1MPa에서의 평형화[1]를 통하여 얻었다.

수지 및 파수지의 최적구조모형들을 그림 1에 보여주었다.

이 최적화된 구조모형들의 밀도를 보면 PE모형은 0.912g/cm^3, PP모형은 0.916g/cm^3, PS모형은 1.083g/cm^3, Mix1모형은 0.924g/cm^3, Mix2모형은 0.927g/cm^{3}로서 매 수지들의 실지밀도[4]와 잘 부합된다.

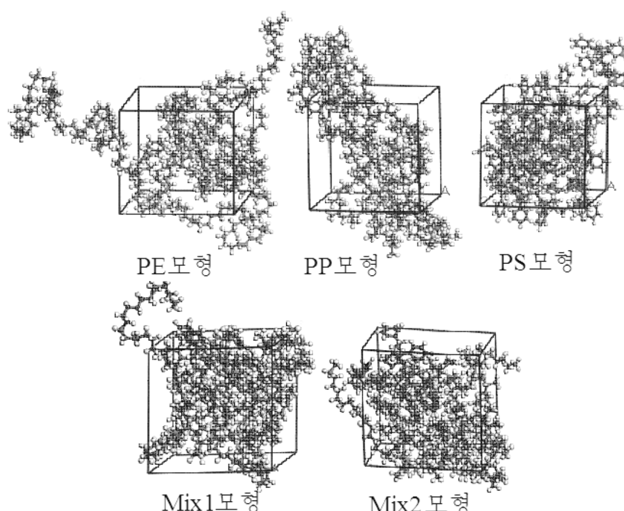


그림 1. 수지 및 파수지의 최적구조모형들

수지열분해과정의 모의방법 수지열분해과정모의에는 GULP의 ReaxFF반응힘마당[5]을 리용하였다. 모의조건으로서 평형화시간 1.2ps, 모의시간 20ps, 모의시간간격 0.2fs, NVT집합으로 설정하였다. 주어진 온도에서 1개의 모형에 대한 열분해과정을 모의하는데는 Intel Core i7-3370/3.40GHz/8GB의 성능을 가진 콤퓨터로 8개 병렬계산을 진행할 때 대략 8h가 걸렸다.

모의결과로서 주어진 온도와 압력에서 열분해된 구조가 얻어진다. 실례로 각이한 온도에서 Mix2모형의 열분해된 구조를 그림 2에 주었다.

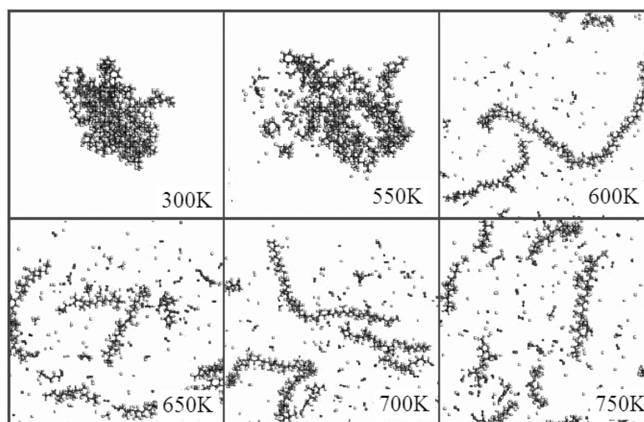


그림 2. 각이한 온도에서 Mix2모형의 열분해된 구조

모의결과로 얻어진 계의 구조를 해석하면 열분해생성물들의 구조와 그 분포를 얻을수 있다. 또한 열분해되여 생긴 분자쪼각들을 탄소수에 따라 기체, 액체, 고체로 분류할수 있다. 즉 선행연구[5]에서와 마찬가지로 탄소수가 5보다 작은 분자쪼각들은 기체(열분해가스)로, 5~40인것들은 액체타르로, 40보다 큰것들은 고체(재)로 본다.

2. 파수지열분해특성의 해석

선행연구[2]에서 발표된 열분해온도에 따르는 액체의 생성률에 대한 실험결과를 그림 3에 주었다.

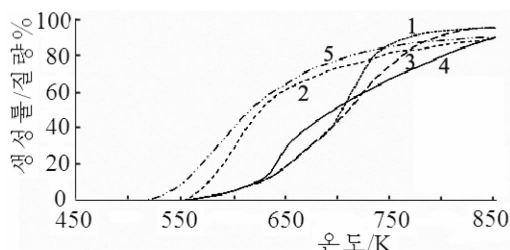


그림 3. 열분해온도에 따르는 액체의 생성률에 대한 실험결과
1—PE, 2—PP, 3—PS, 4—Mix1, 5—Mix2

그림 3에서 보는바와 같이 수지들은 550K부터 액체가 얻어지기 시작하였는데 PP에서 더 현저하였다. 한편 파수지에서 Mix2는 520K부터 액체가 생기기 시작하였고 Mix1은 PE나 PS와 같은 거동을 보이다가 625K부터 더 많은 액체를 생성하였다. 이로부터 온도를 300K부터 750K까지 50K 간격으로 변화시키면서 모의를 진행하였다.

앞에서 설명한 방법으로 열분해과정을 모의하여 얻어진 각이한 수지모형들에 대한 해석결과는 다음과 같다.

① 열분해생성물의 종류와 분포

먼저 각이한 온도에서 열분해되여 생성된 분자쪼각들의 종류와 분포를 해석하였다.

표 1에 700K에서 열분해된 매 모형들의 분자쪼각들을 해석한 결과를 주었다.

표 1. 700K에서 열분해된 매 모형들의 분자쪼각들을 해석한 결과(질량%)

상태	구분	PE모형	PP모형	PS모형	Mix1모형	Mix2모형
기체	분자쪼각	C_2H_3, C_2H_2, $\cdot C_2H$, C_2, $\cdot CH_2$, $\cdot CH$, C, H_2, $\cdot H$	C_3H_6, C_3H_5, C_3H_4, C_2H_4, $\cdot C_2H$, C_2, CH_4, C, H_3, CH_2, CH, H_2, $\cdot H$	C_4H_2, C_3H, C_2H_2, $\cdot C_2H$, C_2, CH_4, $\cdot CH_2$, C, CH, H_2, $\cdot H$	C_4H_6, C_4, C_3H_6, C_2H_4, C_2H_2, $\cdot C_2H$, C_2, CH_4, CH_3, C, $\cdot CH_2$, CH, H_2, H	C_4H_3, C_4, $\cdot C_3H_4$, C_3H_3, C_2H_3, C_2H_2, $\cdot C_2H$, C_2, CH_4, CH, CH_3, CH_2, C, H_2, $\cdot H$
		17.62	16.35	13.88	15.47	20.61
액체	분자쪼각	C_5H_{10}, C_5H_9, C_5H_7, C_7H_4, C_7H_{13}, $C_{15}H_{27}$, $C_{16}H_{26}$, $C_{17}H_{30}$, $C_{18}H_{28}$, $C_{19}H_{37}$, $C_{22}H_{44}$, $C_{24}H_{38}$, $C_{24}H_{47}$, $C_{28}H_{53}$, $C_{28}H_{54}$, $C_{37}H_{73}$	$C_{26}H_{53}$, $C_{18}H_{35}$, $C_{17}H_{31}$, $C_{16}H_{31}$, $C_{13}H_{26}$, C_7H_{10}, C_5H_8, C_5H_3	$C_{39}H_{44}$, $C_{33}H_{35}$, $C_{23}H_{22}$, $C_{19}H_{14}$, $C_{10}H_5$, C_8H_9, C_8H_8, C_8H_6, C_7H_7, C_7H_5, C_6H_6, $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_4$, C_5H_{11}	$C_{32}H_{34}$, $C_{22}H_{41}$, $C_{24}H_{12}$, $C_{21}H_{35}$, $C_{20}H_{35}$, $C_{17}H_{30}$, $C_{14}H_{28}$, $C_{15}H_{14}$, $C_{11}H_{17}$, C_9H_{15}, C_8H_{16}, C_8H_{13}, C_6H_{12}, C_6H_6, C_5H_{12}, C_5H_9	$C_{35}H_{68}$, $C_{22}H_{45}$, $C_{20}H_{39}$, $C_{19}H_{38}$, $C_{13}H_{21}$, $C_{12}H_{21}$, $C_{10}H_6$, C_9H_{10}, C_8H_{16}, C_7H_{15}, C_7H_{13}, C_6H_6
		31.36	57.03	32.41	45.12	55.23
고체	분자쪼각	$C_{52}H_{102}$, $C_{43}H_{77}$	$C_{88}H_{172}$, $C_{48}H_{95}$, $C_{47}H_{90}$	$C_{66}H_{63}$, $C_{62}H_{61}$, $C_{50}H_{55}$, $C_{40}H_{40}$	$C_{69}H_{139}$, $C_{53}H_{104}$	$C_{101}H_{196}$, $C_{48}H_{95}$
		51.02	26.62	53.71	39.51	24.16

표 1에서 보는바와 같이 열분해과정에 생기는 분자쪼각들중에는 결합이 분해되여 생긴 라디칼들뿐아니라 라디칼들이 호상결합하여 생긴 분자들도 존재하였다. H_2, CH_4, C_2H_4, C_5H_{10}, C_6H_6 등과 같은 분자들은 2%이하로 존재하였으며 $\cdot H$, $\cdot CH$, $\cdot CH_2$, $\cdot C_2H$, $\cdot C_2H_2$, $\cdot C_2H_3$, $\cdot C_3H_4$, $\cdot C_6H_4$, $\cdot C_6H_5$ 등과 같은 라디칼들은 10～20%로서 많은 비중을 차지하였다. 또한 분자쪼각들중에는 C, C_2, C_3 등과 같이 순수 탄소로만 이루어진것들도 존재하였는데 그중 C_2이 6%정도, C가 1%정도였으며 다른것들은 0.2%미만이였다.

탄소수가 큰 분자쪼각들은 대체로 고분자사슬의 중간에서 끊어져 생긴것이였지만 PS가 포함된 모형들의 분자쪼각들중에는 고리가 끊어져 생겨난것이 없었다.

② 파수지에서의 열분해과정

표 2에 매 수지모형들에 대한 열분해생성물의 분포를 주었다.

표 2의 결과는 그림 3에서 보여준 온도에 따르는 액체생성률의 변화를 비교적 잘 반영하고있다.

표 2에서 보는바와 같이 PP와 Mix2모형은 500K부터, 그외 다른 모형들은 550K부터 분해되기 시작하였다.

표 2. 매 수지모형들에 대한 열분해생성물의 분포(질량%)

온도	PE모형			PP모형			PS모형			Mix1모형			Mix2모형		
/K	기	액	고	기	액	고	기	액	고	기	액	고	기	액	고
300	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100
450	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100
500	0.0	0.0	100	1.6	0.0	98.4	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.5	0.0	99.5
550	2.2	0.0	97.8	3.8	0.0	96.2	1.3	0.0	98.7	1.0	0.0	99.0	7.9	8.0	92.1
600	6.6	3.1	90.3	6.5	17.4	76.0	2.5	3.2	94.2	2.6	3.7	93.8	12.7	12.5	78.8
650	11.9	15.7	72.4	10.9	43.6	45.5	8.8	16.2	75.0	8.7	28.5	62.8	18.0	29.7	52.3
700	17.6	31.4	51.0	16.4	57.1	26.6	13.9	32.4	53.7	15.4	45.1	39.5	20.6	55.2	24.2
750	21.2	68.2	10.7	20.7	65.0	14.3	22.7	61.6	15.7	24.1	62.6	13.3	23.8	64.5	11.7

모든 모형들에서 열분해가 시작되기 전까지는 고분자사슬이 그것에 속한 원자들의 위치를 변화시키면서 부단히 류동하였다. 그러다가 분해가 시작되는 첫 온도구간에서 고분자사슬말단에 있는 수소들이 먼저 떨어져나갔으며 온도가 올라가면서 탄소사이의 결합들이 끊어졌다. 그림 2에서 보는바와 같이 초기에는 사슬말단에 있는 탄소사이의 결합이 끊어진 결과 탄소수가 작은 분자쪼각들이 나타났지만 온도가 올라감에 따라 점차 사슬의 중간부분에서도 탄소사이의 결합이 분해되여 탄소수가 큰 분자쪼각들이 나타났다. 따라서 기체가 먼저 생성되고 50~100K 지나서 액체가 생성되였다.

PP는 500K부터 열분해가 시작되여 인차 고분자사슬의 말단부위들이 떨어져나가면서 보다 많은 액체를 생성하였지만 PE나 PS에서는 그 과정이 보다 느리게 진행되였다.

모의결과에서는 실험결과와 일련의 차이도 나타났다.

모의결과로부터 얻어진 기체의 생성률은 실험결과보다 항상 10%정도 더 많았다. 이것은 실험에서 생성된 기체의 일부가 빠져나가 측정값에 반영되지 않은것과 관련된다고 볼수 있다. 또한 실험결과에는 Mix2의 열분해결과로 얻어진 액체의 생성률이 PP보다 항상 높

은것으로 나타났지만 모의결과에서는 PP와 PE(또는 PS)사이에 있었다. 이것은 Mix1이나 Mix2가 PE, PP, PS의 혼합물이라는것을 고려할 때 PP와 PE의 생성률사이에 놓인다는것을 알수 있다. 결국 PP가 많고 PE가 적은 Mix2는 Mix1보다 더 많은 액체를 생성하게 되며 따라서 낮은 온도의 열분해에서 보다 많은 액체생성물을 얻자면 PP의 함량을 높여야 한다는 결론을 얻을수 있다.

맺 는 말

수지 및 파수지의 열분해과정을 ReaxFF힘마당을 리용한 분자동력학법으로 모의하는 절차를 밝혔으며 PE, PP, PS모형들과 그것들을 각이한 혼합비로 섞은 파수지모형들에 대한 열분해과정을 모의하고 실험적으로 얻어진 파수지의 열분해특성을 해석하였다.

참 고 문 헌

[1] 정유철; 계산화학, **김일성**종합대학출판사, 157~163, 주체106(2017).
[2] 한기범; 일용품공업, 4, 25~26, 주체86(1997).
[3] 신계룡; 계산화학쏘프트웨어, 과학백과사전출판사, 72~79, 주체107(2018).
[4] 류영국 등; 화학공업편람 11, 공업출판사, 27~68, 주체104(2015).
[5] Zheng M.; Energy & Fuels, 27, 2942, 2013.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Molecular Dynamics Interpretation of Experimental Pyrolytic Characteristics of Waste Resin

Sin Mi Gyong, Jong Yu Chol

We simulated the pyrolytic process of polyethylene, polypropylene, polystyrene and their mixture with molecular dynamics, and interpreted the experimental pyrolytic characteristics of waste resin.

Key words: waste regin, pyrolysis, molecular dynamics

푸리에변환적외선 및 라만분광법에 의한 탄소나노재료가 복합된 명주섬유의 2차구조함량분석

리수범, 김성희, 김광필

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문들을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전시켜나갈수 있습니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제10권 485페지)

적외선 및 라만분광법은 단백질의 2차구조연구에서 위력한 수단으로 되고있다.[1, 2]

우리는 명주섬유의 적외선 및 라만스펙트르의 해석[3]에 기초하여 탄소나노재료가 복합된 명주섬유의 2차구조함량분석방법을 확립하고 2차구조함량과 명주섬유의 절대세기와의 관계에 대한 대한 연구를 하였다.

실 험 방 법

기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 단일전반사장치(《Smart iTR》), 라만모듈(《NXR FT–Raman MODULE》), 재료로는 탄소나노재료를 먹이지 않은 누에와 각이한 종류의 탄소나노재료를 먹인 누에로부터 얻은 섬유(명주섬유), 누에의 후부사선에서 분취한 시료(후부사선시료)들을 리용하였다. 측정에 리용된 명주섬유들의 절대세기는 표 1과 같다.

표 1. 측정에 리용된 명주섬유들의 절대세기

시료번호	측정에 리용된 명주섬유	절대세기/g
1	대조(탄소나노재료를 먹이지 않은것)	10.05
2	단층탄소나노관을 먹인것	9.31
3	다층탄소나노관을 먹인것	9.20
4	산화그라펜을 먹인것	11.16
5	환원그라펜을 먹인것	12.66
6	카르보닐화한 그라펜을 먹인것	10.68

명주섬유의 적외선스펙트르는 파수 4 000～550cm^{-1}, 분해능 8cm^{-1}, 주사수 32에서 측정하고 전반사보정하였으며 아미드Ⅰ띠와 아미드Ⅲ띠의 봉우리분해는 분광기에 장비된 프로그람 omnic 9.0을 리용하여 진행하였다. 라만스펙트르는 시료틀에 시료를 설치하고 레이자출력을 증가시키면서 라만세기가 최대로 되도록 초점을 조절한 후 측정하였으며 얻어진 라만스펙트르에서 배경스펙트르를 던 후 11개 점으로 평활화하였다.

실험결과 및 해석

후부사선시료와 명주섬유의 적외선 및 라만스펙트르해석 탄소나노재료를 먹이지 않은 명주섬유(대조)와 후부사선시료(대조)의 적외선 및 라만스펙트르는 그림 1, 2와 같으며 매

봉우리들의 해석결과는 표 2와 같다.(명주섬유와 후부사선시료의 번호가 같음)

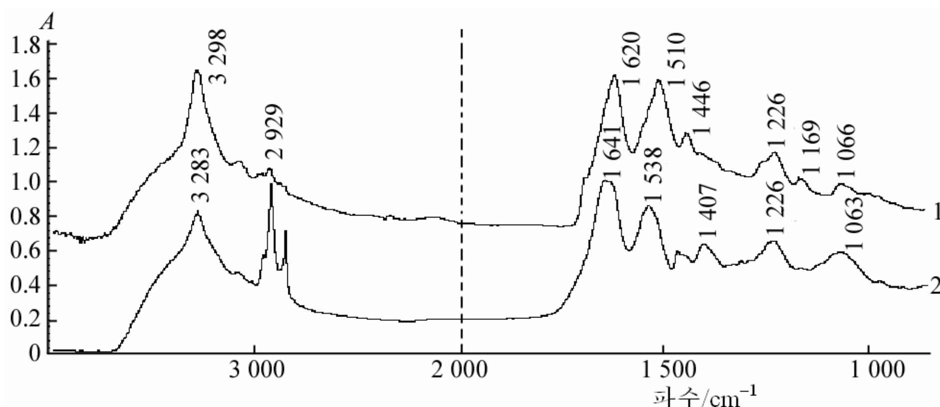


그림 1. 명주섬유(1)와 후부사선시료(2)의 적외선스펙트르

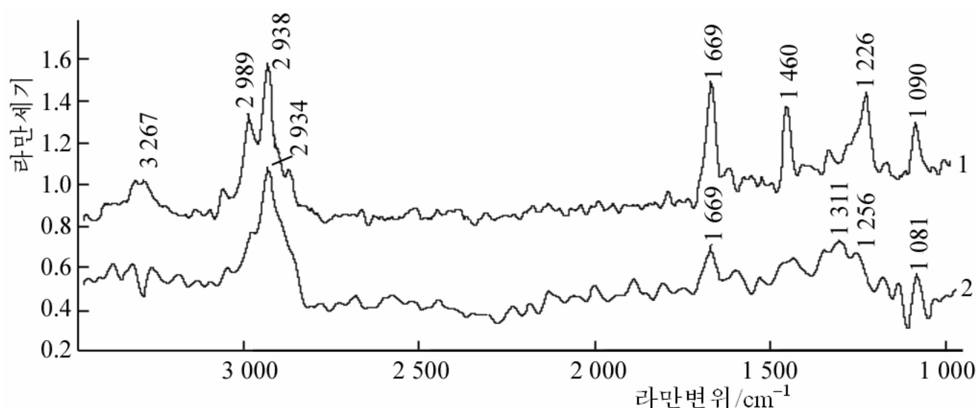


그림 2. 명주섬유(1)와 후부사선시료(2)의 라만스펙트르(레이자출력 1.6W)

표 2. 명주섬유의 적외선 및 라만스펙트르해석

적외선흡수파수/cm^{-1}	세기	라만변위/cm^{-1}	세기	진동형태
3 298	강	3 267	약	단백질에서 펩티드결합의 N–H신축진동
2 929	약	2 938	강	메틸렌기의 C–H신축진동
1 620	강	1 669	강	아미드Ⅰ
1 510	강			아미드Ⅱ
1 446	약			메틸렌기의 변각진동
1 226	약	1 226	강	아미드Ⅲ
1 169	약			C–C, C–N신축진동
1 066	약	1 090	약	단백질에서 C–N신축진동

그림 1에서 보는바와 같이 명주섬유와 후부사선시료의 적외선스펙트르에서 아미드Ⅰ띠와 아미드Ⅱ띠의 흡수봉우리위치가 차이난다는것을 알수 있다. 후부사선시료에서 아미드Ⅰ띠의 1 641cm^{-1}봉우리와 아미드Ⅱ띠의 1 538cm^{-1}봉우리는 명주섬유인 경우에 1 620, 1 510cm^{-1}봉우리로 이동하였다. 이것은 실샘조직에서 피브로인이 섬유화되면서 강한 수소결합의 형성으로 아미드Ⅰ, Ⅱ띠가 낮은 파수쪽으로 이동하는것으로 해석할수 있다.

또한 후부사선시료와 명주섬유의 라만스펙트르에서 아미드Ⅰ띠는 나타나지만 아미드

Ⅱ띠는 거의 나타나지 않으며 명주섬유인 경우에 아미드Ⅲ띠는 적외선스펙트르와 대비할 때 세기가 매우 크다는것을 알수 있다.

적외선스펙트르에서 아미드Ⅰ띠의 봉우리분해스펙트르해석 2차구조함량분석을 위하여 후부사선시료와 명주섬유의 적외선스펙트르에서 아미드Ⅰ띠를 봉우리분해하였다.(그림 3)

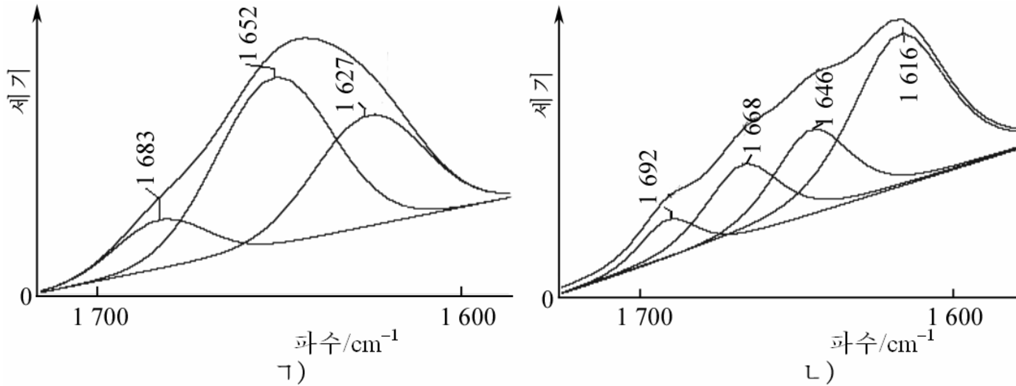


그림 3. 후부사선시료(ㄱ))와 명주섬유(ㄴ))의 적외선스펙트르에서 아미드Ⅰ띠의 봉우리분해스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 후부사선시료에서는 봉우리가 크게 3개로 분리되며 명주섬유에서는 4개로 분리되였다.

단백질의 적외선스펙트르에서 아미드Ⅰ띠를 봉우리분해한 후 매개 봉우리들을 2차구조에 귀속시킨 연구자료[4]에 기초하여 후부사선시료의 적외선스펙트르에서 분리된 1 627cm^{-1}봉우리는 β판구조, 1 652cm^{-1}봉우리는 α라선구조, 1 683cm^{-1}봉우리는 β꺾임구조에 해당한 진동으로, 명주섬유에서 분리된 1 616cm^{-1}봉우리는 β판구조, 1 646cm^{-1}봉우리는 불규칙사슬결합, 1 668cm^{-1}봉우리는 α라선구조, 1 692cm^{-1}는 β꺾임구조에 해당한 진동으로 해석할수 있다.

라만스펙트르에서 아미드Ⅲ띠의 봉우리분해스펙트르해석 라만스펙트르에서 아미드Ⅲ띠의 봉우리는 매우 크게 나타난다. 후부사선시료와 명주섬유의 라만스펙트르에서 아미드Ⅲ띠의 봉우리분해스펙트르는 그림 4와 같다.

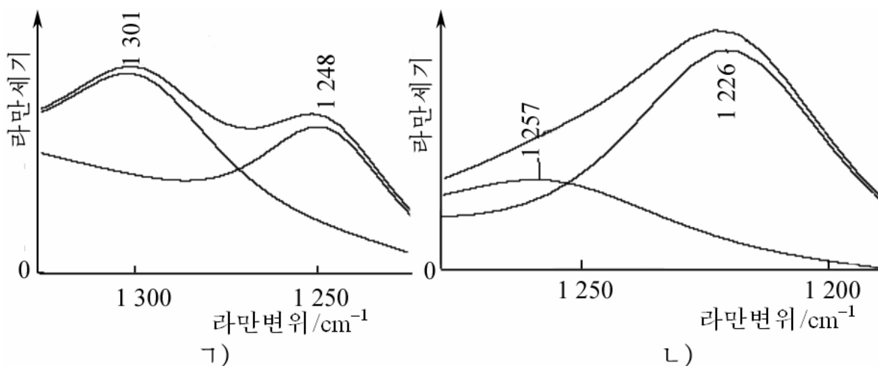


그림 4. 후부사선시료(ㄱ))와 명주섬유(ㄴ))의 라만스펙트르에서 아미드Ⅲ띠의 봉우리분해스펙트르

그림 4에서 보는바와 같이 후부사선시료에서 1 248cm^{-1}봉우리는 β꺾임구조, 1 301cm^{-1}봉우리는 라선구조에 해당한 봉우리로 해석할수 있으며 명주섬유에서 1 226cm^{-1}봉우리는 β판구조, 1 257cm^{-1}봉우리는 불규칙사슬결합구조로 해석할수 있다.

아미드Ⅰ띠와 아미드Ⅲ띠에 의한 2차구조함량분석 2차구조의 상대함량은 다음식에 기초하여 평가하였다.

$$R_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100$$

식에서 R_i는 i번째 봉우리의 상대함량, S_i는 i번째 봉우리의 면적이다.

아미드Ⅰ띠에 기초하여 얻은 후부사선시료에서 2차구조함량변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 탄소나노재료가 복합된 후부사선시료들의 2차구조함량은 탄소나노재료의 종류에 따라 차이난다. 특히 4번 시료인 경우에 α라선구조함량은 다른 시료들에 비하여 훨씬 많으며 β판구조함량은 적다는것을 알수 있다. 이것은 후부사선시료들의 2차구조함량이 탄소나노재료의 종류에 의존한다는것을 보여준다.

아미드Ⅰ띠에 기초하여 얻은 명주섬유에서 2차구조함량변화는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 5번 시료에서 α라선구조와 β꺾임구조함량은 크고 β판구조함량은 작다는것을 알수 있다.

그림 5, 6은 탄소나노재료의 종류에 따라서 후부사선시료와 명주섬유의 2차구조함량이 차이나며 탄소나노재료의 종류가 같은 경우에도 서로 차이난다는것을 보여주고있다.

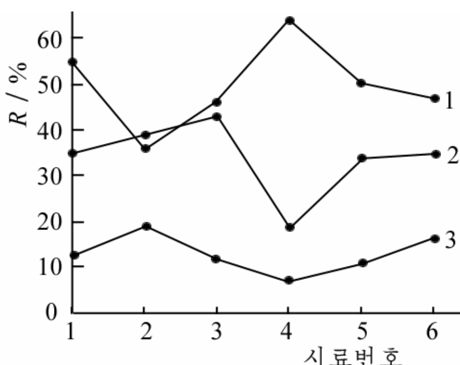


그림 5. 아미드Ⅰ띠에 기초하여 얻은 후부사선시료에서 2차구조함량변화
1－α라선구조(1 652cm^{-1}), 2－β판구조(1 620cm^{-1}), 3－β꺾임구조(1 683cm^{-1})

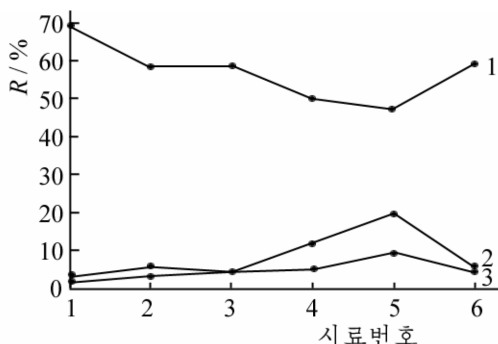


그림 6. 아미드Ⅰ띠에 기초하여 얻은 명주섬유에서 2차구조함량변화
1－β판구조(1 616cm^{-1}), 2－α라선구조(1 666cm^{-1}), 3－β꺾임구조(1 696cm^{-1})

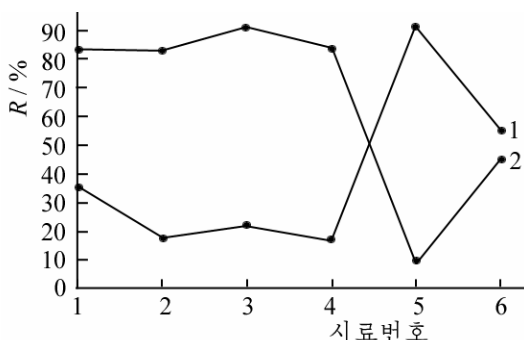


그림 7. 아미드Ⅲ띠에 기초하여 얻은 명주섬유에서 2차구조함량변화
1－불규칙사슬결합(1 250cm^{-1}), 2－β판구조(1 230cm^{-1})

다음으로 각이한 탄소나노재료가 복합된 명주섬유들의 라만스펙트르에서 측정된 아미드Ⅲ띠에 기초하여 2차구조함량을 평가하였다.(그림 7)

그림 7에서 보는바와 같이 5번 시료에서 β판구조에 해당한 1 230cm^{-1}봉우리의 상대함량이 가장 적으며 불규칙사슬결합구조에 해당한 1 250cm^{-1}봉우리의 상대함량이 가장 많다는것을 알수 있다.

명주섬유의 절대세기와 2차구조함량과의 관계 아미드Ⅲ띠에서 절대세기가 각이한 시료들의 불규칙사슬결합구조와 β판구조함량의 변화는 그림 8과 같다.

그림 8에서 보는바와 같이 5번 시료의 불규칙사슬결합구조함량은 다른 시료들에 비하여 많으며 β판구조함량은 적다.

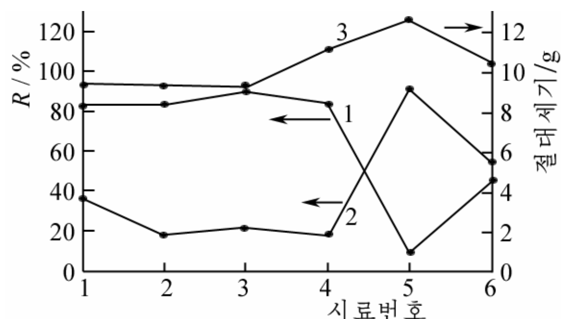


그림 8. 절대세기(3)가 각이한 시료들의 불규칙사슬결합구조(2)와 β판구조(1)함량변화

맺 는 말

푸리에변환적외선 및 라만분광법으로 각이한 탄소나노재료가 복합된 명주섬유의 2차구조함량을 아미드Ⅰ띠와 아미드Ⅲ띠의 봉우리분해스펙트르에 기초하여 분석하는 방법을 확립하고 명주섬유의 2차구조함량에서 β판구조의 함량이 적을수록, 라선구조와 불규칙사슬결합함량이 많을수록 명주섬유의 세기가 증가한다는것을 실험적으로 확증하였다.

참 고 문 헌

[1] A. Rygula et al.; J. Raman Spectrosc., 44, 1061, 2013.

[2] Q. Wang et al.; Nano Lett., 16, 6695, 2016.

[3] Z. Movasaghi et al.; Applied Spectroscopy Reviews, 42, 493, 2007.

[4] H. G. M. Edwards et al.; Spectrochimica Acta, A 53, 2403, 1997.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Secondary Structure Analysis of Silk Fiber Incorporated with Carbon Nanomaterials by FT−IR and FT−Raman Spectroscopy

Ri Su Bom, *Kim Song Hui* and *Kim Kwang Phil*

We established the method to determine the content of the secondary structure of silk fiber incorporated with various carbon nanomaterials on the basis of peak resolved spectra of amide Ⅰ, amide Ⅲ band by FT−IR and FT−Raman spectroscopy.

The relative content ratio of β-sheet and α-helix, random coil structure of the silk fiber correlates with its mechanical strength.

Key words: FT−IR, FT−Raman, silk fiber

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

비색법에 의한 김치속의 젖산의 정량

김 동 일

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《예로부터 우리 나라의 어느 지방에서나 다 담그어먹는 김치를 장려하고 그 가공기술을 발전시켜야 합니다. 김치는 조선사람들 누구나 다 일상적으로 제일 즐겨먹는 부식물로서 맛이 좋고 영양학적가치가 높으며 식욕을 돋구어주는 특색있는 민족료리의 하나입니다.》 (《**김정일**선집》 증보판 제23권 162페지)

김치는 우리 민족의 고유한 전통음식으로서 맛이 좋고 영양학적가치가 높은 건강식품이다. 김치의 질을 평가하는데서 기본은 김치의 발효, 숙성 등 생산공정에서 젖산변화량을 신속정확히 분석하는것이다.

김치를 비롯하여 식료품속에서 젖산을 분석하기 위한 고속액체크로마토그라프법, 기체크로마토그라프법, 간접원자흡광분석법, 푸리에변환적외선분석법, 화학분석법 등이 널리 리용되고있다.[2－5]

우리는 감도와 선택성이 높은 비색법으로 김치속에 들어있는 젖산의 최적분석조건을 확정하고 새로 만든 김치종합분석기에서 분석하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

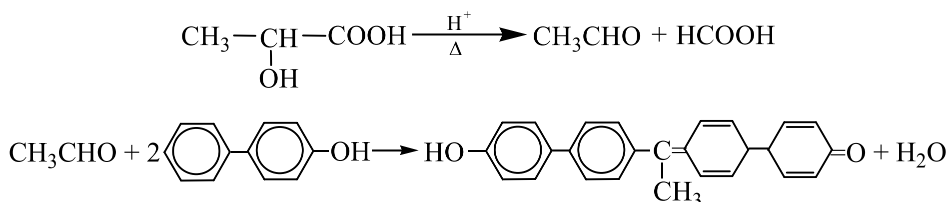
기구로는 자외가시선분광광도계(《UV–2201》), 김치종합분석기, 과즙기, 원심분리기(《Allegrax–12 Centrifuger》), 항온수욕조(《DC–8006》)를, 시약으로는 1mg의 젖산표준용액(분석순의 젖산리티움 1.065 8g을 증류수에 풀어서 1 000mL로 맞춘것), 2% *p*–히드록시디페닐용액(분석순의 *p*–히드록시디페닐 0.2g을 5% 수산화나트리움용액 10mL에 푼것), 5% 수산화나트리움용액, 4% 류산동용액, 짙은류산, 50% 트리클로로초산용액(트리클로로초산 50g을 증류수 100mL에 푼것), 수산화칼시움(고체), 2차증류수를 리용하였다.

일정한 량의 젖산표준용액 또는 시료용액을 시험관에 넣고 여기에 4% 류산동용액 0.05mL를 넣은 후 얼음물속에서 흔들면서 6mL의 짙은류산을 방울방울 떨군다. 다음 끓는 물속에 정확히 5min동안 잠근 후 찬물에서 20℃이하로 랭각한다. 랭각후 *p*–히드록시디페닐용액 0.1mL를 넣고 잘 흔들어 균일하게 분산시킨다. 인차 약 30℃의 항온수욕조에 30min동안 잠그었다가 정확히 90s동안 끓는 수욕에 담근 후 찬물에서 랭각하여 발색시킨다.[1] 560nm에서 시약공백을 비교용액으로 하여 발색된 용액의 흡광도를 5h내에 측정한다.

실험결과 및 해석

류산동의 존재하에서 젖산은 짙은류산에 의하여 초산알데히드로 분해된다.

p–히드록시디페닐에 의한 젖산의 발색반응은 다음과 같다.



분해된 초산알데히드는 *p*–히드록시디페닐 두 분자와 반응하여 형성되는 키노이드구조의 발색단에 의하여 색을 띠게 된다.

흡수스펙트르 키노이드형화합물용액의 가시선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

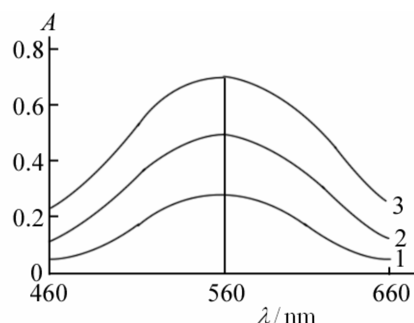


그림 1. 키노이드형화합물용액의 가시선흡수스펙트르
1—3은 젖산의 량이 각각 2, 4, 6μg인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 형성된 화합물용액의 최대흡수파장은 560nm이며 이 파장에서 젖산의 량이 증가함에 따라 흡광도는 커진다.

그러므로 젖산의 정량은 우선 젖산을 초산알데히드로 분해시키고 다음 *p*—히드록시디페닐로 발색시킨 후 용액의 흡광도를 측정하는 방법으로 진행할수 있다는것을 알수 있다.

젖산분해반응과 발색반응에 미치는 인자들의 영향 류산동의 존재하에서 젖산을 초산알데히드로 분해시킬 때 젖산의 량을 10μg으로 고정시키고 짙은류산의 량(mL)과 분해시간에 따르는 용액의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 2, 3)

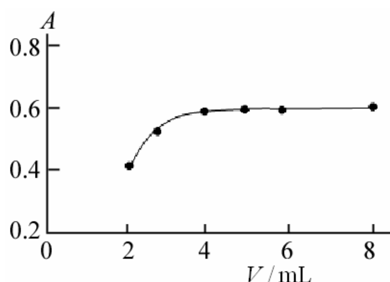


그림 2. 짙은류산의 량에 따르는 용액의 흡광도변화

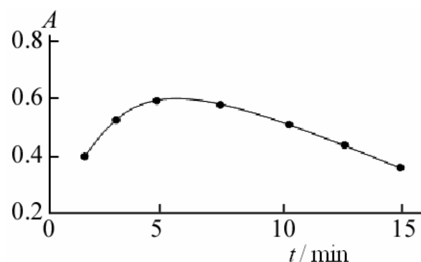


그림 3. 분해시간에 따르는 용액의 흡광도변화
분해온도 100℃

그림 2에서 보는바와 같이 짙은류산의 량이 증가함에 따라 흡광도가 커지다가 4mL이상에서는 거의 변하지 않는다. 한편 그림 3에서 보는바와 같이 분해시간이 증가함에 따라 흡광도가 커지다가 5min에서 최대로 되였으며 그 이상에서는 점차 작아졌다.

이것은 젖산의 분해반응이 끓는 수욕에서 5min동안 반응시키면 충분하며 그 이상 반응시킬 때 흡광도가 작아지는것은 생긴 초산알데히드가 증발되기때문이라는것을 알수 있다.

초산알데히드의 끓음점은 낮으며 발색반응은 일정한 온도를 요구한다. 그러므로 우리는 젖산을 초산알데히드로 분해시킨 다음 발색시약을 넣고 30℃의 수욕에서 30min간 방치한 후 끓는 수욕에서 반응시간을 변화시키면서 흡광도를 측정하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 끓는 수욕에서 90s이상 반응시키고 방온도까지 랭각시킨

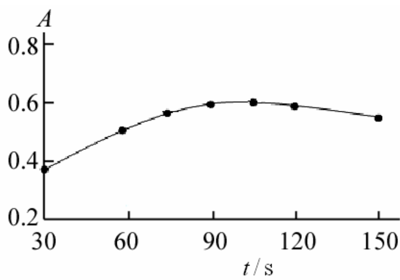


그림 4. 발색반응에 미치는 반응시간의 영향
젖산의 량 10μg

후 흡광도를 측정할 때 흡광도값이 최대로 된다는것을 알 수 있다.

한편 발색된 용액의 색안정성을 검토하였는데 5h동안 흡광도에서 변화가 없었다.

젖산분석에 영향을 주는 단백질은 트리클로로초산으로, 당은 류산동과 수산화칼시움으로 제거하였다.

검량선 확립한 젖산정량방법의 검량선선형구간은 0.1～45μg/mL이고 검량선의 회귀방정식은 A=1.549$C_{젖산}$－3.81이며 회귀결수는 0.998이다.

방법의 상대표준편차는 5.5%(젖산의 농도 3μg/mL, n=5)이하이며 정량아래한계는 0.02μg/mL이다.

대상물분석 김치시료 10g을 정확히 저울질하여 파즙기에서 분쇄한 후 내용물을 100mL 눈금플라스크에 넣고 눈금까지 증류수를 넣는다.

10～20min동안 방치한 후 상등액 10mL와 50% 트리클로로초산용액 0.5mL를 원심분리관에 넣고 10min간 방치한 후 5 000r/min에서 5min동안 원심분리한다. 일정한 량의 상등액을 원심분리관에 넣고 20% 류산동용액 0.5mL와 1g의 수산화칼시움을 넣고 증류수를 넣어 10mL 되게 한 다음 20min동안 방치하였다가 5 000r/min에서 5～10min동안 원심분리하고 그것의 상등액을 시료용액으로 한다. 이 용액의 일정한 량을 취하여 우의 실험방법대로 조작하여 김치속에 들어있는 젖산을 김치종합분석기와 분광광도계를 리용하여 분석한 결과를 비교하였다.(표)

표. 김치속의 젖산정량결과

종류	분광광도계		김치종합분석기	
	젖산함량/%	변동결수/%	젖산함량/%	변동결수/%
통배추김치	0.45	2.2	0.43	5.2
깍두기	0.46	2.8	0.47	5.4
어린이김치	0.48	3.2	0.46	4.9
총각김치	0.45	2.2	0.45	4.8
동치미	0.44	4.7	0.43	3.9
양배추김치	0.41	5.1	0.42	2.9

표에서 보는바와 같이 두 분석기대를 리용하여 분석한 결과 $F_{(3,\ 3,\ 0.05)}=9.28>F_0=4.29$, $t_{(3,\ 3,\ 0.05)}=2.44>t_0=0.8$로서 정밀도와 정확도에서 차이가 없으며 변동결수는 5.5%이하였다.

맺 는 말

p–히드록시디페닐을 리용하여 비색법으로 김치속의 젖산을 정량하기 위한 분석방법을 확립하고 김치종합분석기에 도입하여 여러 종류의 김치에서 젖산을 변동결수 5.5%이하로 정량할수 있다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

[1] 조선민주주의인민공화국 국규 8646-9：2002.

[2] Zhe Xu et al.; Anal. Chem., 82, 2113, 2010.

[3] Y. Shapovalova et al.; European Journal of Cancer Supplements, 13, 2, 49, 2015.

[4] Tamami Haraguchi et al.; Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 64, 14, 2016.

[5] 渠琛玲 等; 食品工业科技, 32, 7, 432, 2011.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Determination of Lactic Acid in Kimchi by Colorimetry

Kim Tong Il

We established the analytical method of lactic acid using *p*–hydroxydiphenyl by colorimetry. The decomposition reaction of lactic acid was performed at 100℃ for 5min and the coupling reaction was performed at 100℃ for 90s.

We analyzed lactic acid in various kinds of kimchi by using kimchi panalyzor and the coefficient of variation was 5.5%.

Key words: lactic acid, kimchi

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 인공바다물중 카드미움의 정량

리성춘, 안명일, 리춘길

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《공기와 물을 비롯한 환경을 보호하기 위한 연구사업도 강화하여야 합니다.》

(《**김정일**선집》 증보판 제11권 42페지)

카드미움은 인체에 해를 주는 독성원소인것으로 하여 환경시료를 비롯한 여러가지 대상속에서 이 원소의 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제로 나선다.

카드미움은 용출볼탐메터분석법, 유도결합플라즈마스펙트르분석법, 불길원자흡광분석법, 비불길원자흡광분석법 등 여러가지 방법으로 정량하고있다.[2–6]

최근에는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 미량의 카드미움을 비롯한 여러가지 원소들을 직접 정량하기 위한 많은 연구[7, 8]가 진행되였다.

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법은 정량원소들을 수소화물로 발생시켜 정량하기때문에 바탕원소들의 간섭영향을 제거하고 높은 분석감도와 정확성, 재현성을 가지고 직접 정량할수 있다.

우리는 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 정량감도를 높여 인공바다물속의 카드미움을 수ppb수준에서 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다.

실 험 방 법

기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100PC》), 흐름주입분석체계(《PERKIN ELMER FIAS–400》), 자동시료주입기(《PERKIN ELMER AS–90》), 카드미움구멍음극등(《PERKIN ELMER》), 전자분석천평(《AEG–120》)을, 시약으로는 1mg/mL 카드미움표준용액, 적혈염(99.5%), 붕수소화나트리움(96%), 아스코르빈산(99%), 염산(36.5%), 가성소다(분석순), 2차증류수를 리용하였다.

흐름주입수소화물발생법에서는 5방발브와 맥동뽐프를 통하여 시료와 수송용액, 환원제용액을 수소화물발생기에 주입하며 동시에 수소화물발생기에서 나오는 페수를 배출한다. 수소화물발생기에서 생성된 수소화물은 수송기체(아르곤)에 의하여 기액분리기를 거쳐 원자화기로 들어가게 되며 여기서 측정이 진행된다. 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 카드미움의 분석체계와 카드미움수소화물의 발생조작단계는 선행연구[1]와 같다.

카드미움의 원자흡광측정조건은 표 1과 같다.

표 1. 카드미움의 원자흡광측정조건

파장/nm	228.8
실틈너비/nm	0.7
등전류/mA	4
측정시간/s	15
원자화온도/℃	900
측정형태	봉우리높이

실험결과 및 해석

산도의 영향 일반적으로 수소화물발생에서 산도는 매우 중요한 인자이다. 카드미움의 수소화물발생에 미치는 산도의 영향을 보기 위하여 카드미움표준용액의 농도 15ppb인 조건에서 염산의 농도를 0～1mol/L사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 염산의 농도가 0.5mol/L일 때 흡광도가 최대로 되였으며 0.5mol/L이후부터는 급격히 작아진다. 이것은 염산의 농도에 따라 카드미움의 수소화물발생이 매우 예민하게 진행된다는것을 보여준다. 따라서 염산의 농도를 0.5mol/L로 보장하였다.

수소화물발생제의 영향 카드미움의 수소화물발생에 미치는 환원제 KBH_4의 영향을 고찰하기 위하여 우와 같은 조건에서 환원제의 농도를 0～10%사이에서 변화시키면서 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 2)

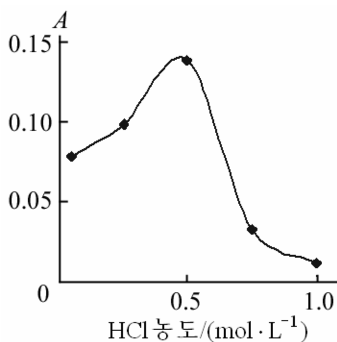


그림 1. HCl농도에 따르는 카드미움의 흡광도변화

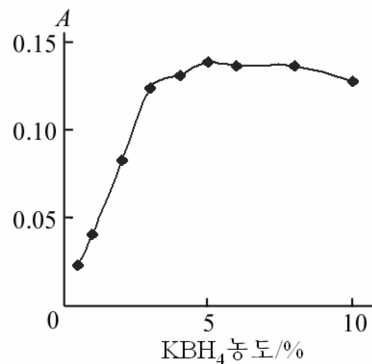


그림 2. KBH_4의 농도에 따르는 카드미움의 흡광도변화

그림 2에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 환원제의 농도가 4%까지 급격히 증가하다가 5%에서 최대로 되며 그 이상부터는 약간 작아졌다. 그러므로 수소화물발생제인 환원제 KBH_4의 농도를 5%로 보장하였다.

수송용액의 영향 우와 같은 조건에서 수송용액인 염산의 농도를 1～6mol/L사이에서 변화시키면서 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 염산의 농도가 높아짐에 따라 급격히 커지다가 3～6mol/L사이에서 거의 완만하게 커졌다. 따라서 수송용액인 염산의 농도를 5mol/L로 보장하였다.

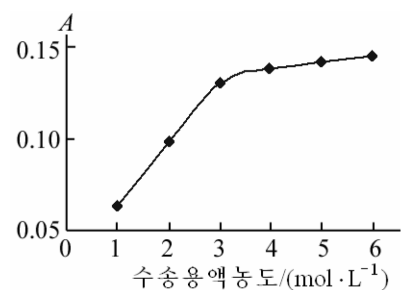


그림 3. 수송용액의 농도에 따르는 카드미움의 흡광도변화

수송기체류속의 영향 수송기체류속이 카드미움의 원자흡수에 미치는 영향을 보기 위하여 우와 같은 조건에서 수송기체의 류속을 100～600mL/min사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 카드미움의 흡광도는 수송기체의 류속이 250～400mL/min 구간에서 최대로 되며 그 이상에서는 감소한다. 따라서 수송기체의 류량을 300mL/min으로 정하였다.

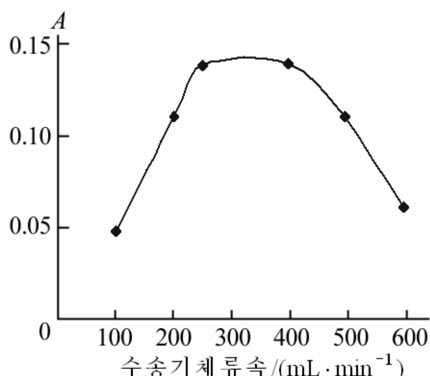


그림 4. 수송기체류속에 따르는 카드미움의 흡광도변화

흐름주입수소화물발생원자흡광분석조건 수송용액의 류속을 2～15mL/min, 환원제류속을 2～10mL/min, 석영관원자화기의 온도를 600～1 000℃사이에서 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 본 결과 수송용액의 류속은 7mL/min, 환원제의 류속은 5mL/min, 원자화온도는 900℃에서 최대로 되였다.

아스코르빈산의 영향 카드미움의 수소화물발생에 미치는 아스코르빈산의 영향을 보기 위하여 우의 합리적인 수소화물발생조건에서 아스코르빈산의 농도를 0～1.5%로 변화시키면서 그것에 따르는 카드미움의 흡광도변화를 고찰하였다.(그림 5)

그림 5에서 보는바와 같이 아스코르빈산의 농도가 증가함에 따라 카드미움의 흡광도가 증가하다가 0.5%에서 최대로 되였으며 그 이상부터 거의 일정해진다. 이것은 아스코르빈산의 농도를 0.5%이상 보장하면 카드미움의 정량감도를 2배정도 더 높일수 있다는것을 보여준다. 따라서 아스코르빈산의 농도를 0.5%로 정하였다.

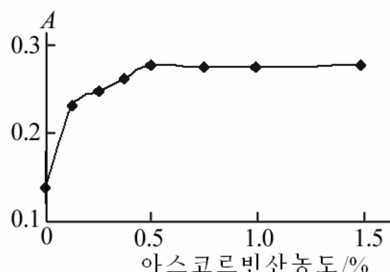


그림 5. 아스코르빈산의 농도에 따르는 카드미움의 흡광도변화

공존성분의 영향 바다물속에는 Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+} 등이 카드미움과 함께 존재한다.

우리는 대상시료속에 존재하는 공존성분들의 함량을 고려하여 이 성분들이 카드미움의 측정에 미치는 영향을 첨가법으로 고찰하였다.(표 2)

표 2. 카드미움의 흡광도에 미치는 공존성분의 영향

공존성분	농도/(mg·L⁻¹)	카드미움/(μg·L⁻¹) 첨가량	찾은 량	회수률/%
Na^+	11 000	15.0	14.2	95
K^+	400	15.0	14.9	99
Ca^{2+}	500	15.0	14.7	98
Mg^{2+}	1 300	15.0	14.7	98
Cu^{2+}	0.05	15.0	15.3	102
Zn^{2+}	0.05	15.0	14.6	97
Fe^{2+}	0.1	15.0	14.7	96
Hg^{2+}	0.005	15.0	15.1	101
Mn^{2+}	0.05	15.0	14.9	99

표 2에서 보는바와 같이 고찰한 공존성분들의 농도범위에서 카드미움의 회수률이 95～101%로서 거의 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다.

검량선 흐름주입수소화물발생원자흡광분석법에 의한 카드미움정량에서 아스코르빈산을 첨가하였을 때 얻어진 검량선의 회귀방정식은 A=0.018 3C+0.002(r=0.999), 상대표준편차는 0.41%, 검출한계는 0.012μg/L, 검량선의 선형범위는 0～20μg/L이다.

대상물분석 인공바다물시료속의 카드미움을 정량하기 위하여 먼저 일정한 량의 인공바다물시료를 0.45μm 려과기를 통해 려과하였다. 려과한 인공바다물시료 90mL를 정확히 취하여 100mL 눈금플라스크에 넣고 염산(12.5mol/L) 4mL, 아스코르빈산 0.5g을 첨가한 다음 눈금플라스크의 눈금까지 증류수로 묽게 하였다. 다음 준비한 시료를 가지고 확립한 실험조건에서 카드미움을 정량하고 흑연로원자흡광분석법과 비교하였다.(표 3)

표 3. 인공바다물에서 카드미움의 함량

구분	FI–HG–AAS	GFAAS
측정값/(μg·L^{-1})	4.6	4.9
	4.3	4.5
	4.4	4.6
	4.5	4.4
	4.4	4.6
평균값/(μg·L^{-1})	4.4	4.6
표준편차/(μg·L^{-1})	0.12	0.19
변동결수/%	2.7	4.1

F 및 t검정결과 유의수준 0.05에서 두 분석결과는 거의 차이가 없었다.

맺 는 말

흐름주입수소화물발생원자흡광분석법으로 인공바다물에 들어있는 미량의 카드미움을 직접 정량하는 분석방법을 확립하였다. 이 방법에서 아스코르빈산을 첨가하는 경우 검량선의 선형범위는 0～20μg/L, 검출한계(3σ)는 0.012μg/L, 상대표준편차는 0.41%(n=5, C_{Cd} =15μg/L)이다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보 화학, 65, 3, 96, 주체108(2019).
[2] J. Álvarez Méndez et al.; Spectrochim. Acta, B 106, 13, 2015.
[3] C. Q. Ma et al.; Anal. Chim. Acta, 333, 83, 1996.
[4] W. W. Qin et al.; Spectrochim. Acta, A 56, 5, 1021, 2000.
[5] 郑怀礼 等; 光谱学与光谱分析, 20, 4, 581, 2000.
[6] 任智泉; 山西科技, 4, 95, 2005.
[7] 石燕 等; 南昌大学学报, 24, 3, 282, 2000.
[8] 覃文武 等; 分析化学, 28, 4, 526, 2000.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Determination of Cadmium in Artificial Sea Water by Flow Injection Hydride Generation Atomic Adsorption Spectrometry

Ri Song Chun, *An Myong Il* and *Ri Chun Gil*

We established the analytic method to determine directly the trace cadmium in the artificial sea water by flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry(FI–HG–AAS). In this method, when the ascorbic acid is added, the linear range of calibration curve is from 0 to 20μg/L, the detection limit(3σ) is 0.012μg/L and the relative standard deviation is 0.41%(n=5, C_{Cd} =15μg/L).

Key words: cadmium, artificial sea water, FI–HG–AAS

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

고성능액체크로마토그라프법에 의한 치약속의 사카린분석

리혁철, 리수련

사카린은 합성단맛감의 일종으로서 사탕의 약 500배의 단맛을 가지며 치약속에 단맛감으로 첨가되고있다.[1] 치약은 많은 유기 및 무기물질들을 포함하고있는것으로 하여 화학적방법으로 개별성분들을 분석하는것은 매우 어려우며 액체크로마토그라프를 비롯한 분리분석수단들이 그 분석에 리용되고있다.[2, 3]

우리는 사카린을 고성능액체크로마토그라프(HPLC)로 분리분석하기 위한 조건을 검토하고 각종 치약들에 대한 분석을 진행하였다.

실 험 방 법

장치로는 고성능액체크로마토그라프(《1220 Infinity Ⅱ LC》), 자외가시선분광광도계(《UV–2201》), 항온수욕조(《DC–8006》), 초음파수욕조(《KM–410L》), 원심분리기(《Allegra X–12》)를, 시약으로는 사카린표준(＞99%), 초산암모니움, 메타놀(크로마토그라프순), 초순수를 리용하였다.

치약 1g(0.1mg의 정확도)을 취하여 50mL의 비커에 넣고 여기에 증류수 5mL를 넣은 다음 유리막대기로 골고루 교반하고 15min동안 초음파추출을 진행한다. 다음 용액을 10mL를 취하여 시험관에 옮기고 실온까지 랭각한 다음 무수에타놀을 한방울 넣고 눈금까지 증류수를 채운다. 용액을 원심분리관에 넣고 6 000r/min에서 10min동안 원심분리한 다음 상등액을 0.45μm 려과기로 려과하여 시료병에 넣고 자동시료대에 설치한다. 고성능액체크로마토그라프의 이동상조성을 변화시키면서 사카린의 분리효과를 검토하여 대상물분석을 진행하였다.

HPLC측정조건은 분리탑 C18(1.8μm, 2.1mm×150mm), 분리탑온도 30℃, 이동상 메타놀+0.02mol/L 초산암모니움용액, 이동상류속 1mL/min, 시료주입량 10μL, 검출파장 230nm, 측정시간 15min이다.

실험결과 및 해석

사카린표준용액의 자외가시선흡수스펙트르 먼저 사카린의 최대흡수파장을 검토하기 위하여 자외가시선분광광도계를 리용하여 200～400nm에서 자외가시선흡수스펙트르를 측정하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 사카린의 최대흡수파장은 230nm이므로 HPLC에서 검출파장을 230nm로 정하였다.

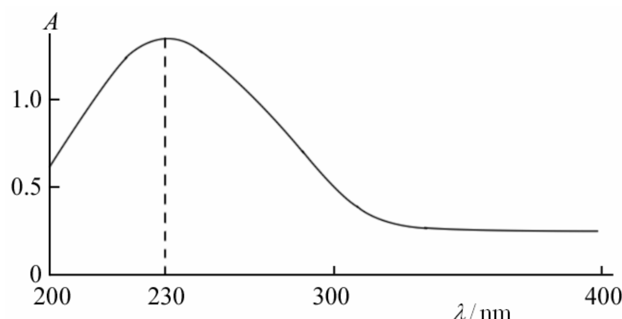


그림 1. 0.1mg/mL 사카린표준용액의 자외가시선흡수스펙트르

이동상선택 이동상을 메타놀, 초순수, 메타놀과 초순수의 혼합용액으로 변화시키면서 액체크로마토그라프측정을 진행한 결과 사카린이 잘 분리되지 않았다. 이로부터 메타놀에 이동상첨가제로서 초산암모니움용액을 첨가하여 분리조건을 검토한 결과 메타놀과 0.02mol/L 초산암모니움의 8 : 92혼합용액을 이동상으로 리용할 때 사카린이 정확히 분리된다는것을 확정하였다.

0.5mg/mL 사카린표준용액의 고성능액체크로마토그람은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 우와 같은 측정조건에서 사카린이 정확히 분리되며 유지시간은 8.3min정도이다.

초음파추출시간 치약을 증류수에 풀고 초음파수욕조(30℃)에서 각각 5, 10, 15, 20min동안 초음파추출을 진행하여 최적추출시간을 확정하였다.(그림 3)

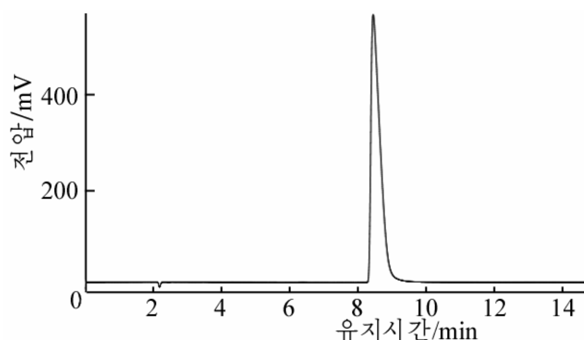


그림 2. 0.5mg/mL 사카린표준용액의 고성능액체크로마토그람

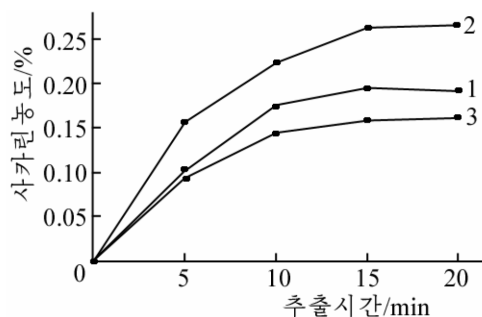


그림 3. 사카린추출에 미치는 초음파추출시간의 영향
1—치약 1, 2—치약 2, 3—치약 3

그림 3에서 보는바와 같이 15min동안 초음파추출할 때 치약속의 사카린이 충분히 추출된다고 볼수 있다.

검량선 검량선은 0.5～3mg/mL에서 사카린의 표준계렬을 측정하여 작성하였다. 0.5～2.5mg/mL에서 사카린농도와 봉우리면적사이에는 선형관계가 성립하며 회귀방정식은 $y=3\times10^8x+9\times10^6$이고 상관결수는 0.999 9이다.

표준첨가법을 리용하여 회수률을 검토하였다. 사카린농도가 알려진 치약추출물 10mL에 적당한 량의 사카린을 첨가하고 분석을 진행한 결과 회수률은 99.1%이다.

대상물분석 우리 나라에서 생산되는 치약(치약 1)과 다른 나라에서 생산되는 치약(치약 2, 3)들을 대상으로 하여 사카린을 분석한 결과는 표와 같다.

표. 치약속에서의 사카린분석결과(%)

구분	치약 1	치약 2	치약 3
측정값	0.187	0.257	0.153
	0.201	0.270	0.165
	0.198	0.262	0.163
	0.194	0.267	0.159
평균값	0.195	0.264	0.160
표준편차	0.006 0	0.005 7	0.005 3
변동결수	3.10	2.16	3.31

맺 는 말

고성능액체크로마토그라프법으로 치약에서 사카린을 분석하기 위한 방법을 확립하였다. 메타놀과 0.02mol/L 초산암모니움용액의 8∶92 혼합용액을 이동상으로 리용할 때 사카린이 정확히 분리되였다. 0.5～2.5mg/mL에서 사카린농도와 봉우리면적사이에는 선형관계가 성립하며 이 방법의 회수률은 99.1%이다.

이 방법으로 각이한 치약속에서 사카린을 분석한 결과 변동결수는 3.31%이하였다.

참 고 문 헌

[1] Thitima Kaosa–ard et al.; J. Food Ag–Ind., 5, 4, 270, 2012.

[2] Swati Bhauso Patil et al.; J. Food Sci. Technol., 48, 6, 661, 2011.

[3] Riin Rebane et al.; Journal of Chromatography, A 1390, 62, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Analysis of Saccharin in the Toothpaste by High Performance Liquid Chromatography

Ri Hyok Chol, *Ri Su Ryon*

We established the method to analyze saccharin in toothpaste by high performance liquid chromatography. Using mixture of methanol and 0.02mol/L ammonium acetate with the ratio of 8∶92 as mobile phase, saccharin was separated exactly. In the range of 0.5～2.5mg/mL, the linear relationship between the concentration of saccharin and the peak area is formed and the recovery is 99.1%.

When we analyzed saccharin in various toothpastes by this method, the coefficient of variation is below 3.31%

Key words: saccharin, HPLC, toothpaste

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

수자식탄산가스분석기의 제작에 대한 연구

량용만, 정철국

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구기관들과 교육기관들에서 현대적인 검사기술수단, 계량계측수단들을 연구개발하기 위한 사업을 추진하면서 다른 나라들과의 교류와 협조를 통하여 발전된 검사수단들을 적극 받아들이도록 하여야 합니다.》

탄산가스농도를 신속정확히 측정하고 조종하는 문제는 동식물의 생명활동에서 매우 중요하다. 지난 기간 탄산가스분석에는 흡수법이 많이 리용되였지만 최근에는 각종 수감부를 리용한 분석방법[1-4]이 많이 개발리용되고있다.

우리는 고체전해질탄산가스수감부를 리용한 수자식탄산가스분석기를 설계제작하고 그것의 기술적특성을 시험하였다.

1. 수자식탄산가스분석기의 구성체계

수자식탄산가스분석기의 구성체계는 그림 1과 같다.

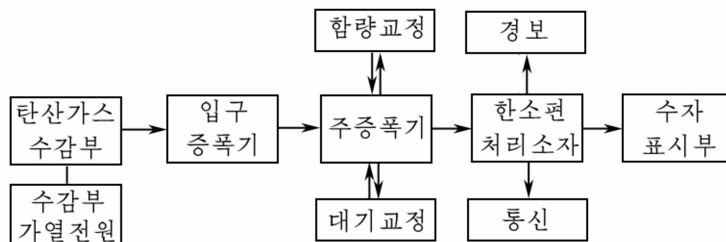
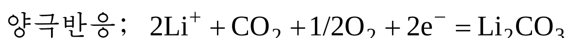
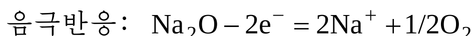
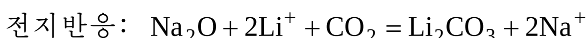


그림 1. 수자식탄산가스분석기의 구성체계

탄산가스수감부로 리용된 고체전해질탄산가스수감부 MG811은 고체전해질전지로서 수감부주변대기속의 탄산가스농도에 의존하는 전동력을 발생시킨다. 고체전해질전지 즉 탄산가스수감부에 CO_2이 들어오면 다음과 같은 전극반응이 일어난다.[1]


양극반응; $2Li^+ + CO_2 + 1/2O_2 + 2e^- = Li_2CO_3$


음극반응: $Na_2O - 2e^- = 2Na^+ + 1/2O_2$


전지반응: $Na_2O + 2Li^+ + CO_2 = Li_2CO_3 + 2Na^+$

이 고체전해질전지의 전동력 E는 다음과 같이 표시된다.

$$E = E_c - (RT/2F)\ln P$$

여기서 E_c는 상수, R는 기체상수, T는 절대온도, F는 파라데이상수, P는 CO_2의 분압이다.

탄산가스수감부는 상온에서는 동작하지 않으며 수백℃로 가열하여야 이온전도성을 띠면서 동작한다. 그림 1의 수감부가열전원은 수감부를 가열하는데 필요한 안정전압을 보장하며 입구증폭기는 탄산가스수감부에서 얻어지는 전동력 E를 1 900mV까지 증폭하는 기능

을 수행한다. 주증폭기는 입구증폭기출구전압을 한소편처리소자가 요구하는 전압까지 증폭하며 동시에 함량교정과 대기교정을 진행한다. 함량교정에서는 탄산가스표준시료에 의하여 탄산가스분석기가 정확하게 탄산가스농도를 가리키도록 하며 대기교정에서는 탄산가스수감부가 가열되여 충분히 안정된 다음 탄산가스분석기가 대기중의 탄산가스농도(0.04%)를 가리키도록 하는 기능을 수행한다. 보통 함량교정조절기는 내부에, 대기교정조절기는 외부에 설치한다. 한소편처리소자(PIC16F877A)는 주증폭기출구전압을 상사－수자변환하여 탄산가스농도를 수값으로 표시하여주는 한편 탄산가스농도가 0.6%를 넘어서면 경보를 울려 대책을 세우게 하며 이 탄산가스농도값을 상위콤퓨터에 통신하여주는 기능을 수행한다.

2. 수자식탄산가스분석기의 제작

그림 1에 기초하여 수자식탄산가스분석기를 설계제작하였다.

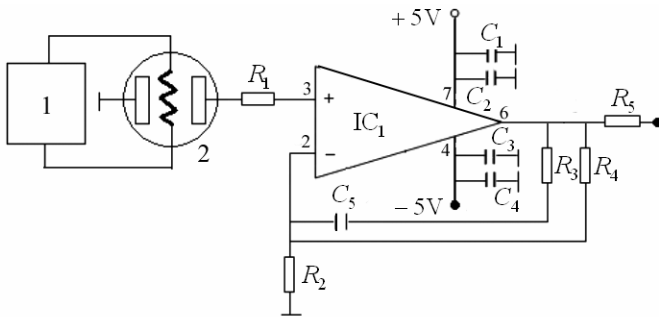


그림 2. 탄산가스수감부와 입구증폭기회로

탄산가스수감부와 입구증폭기회로는 그림 2와 같다. 입구증폭기는 고성능연산증폭기 CA3140(IC_1)을 리용하여 구성하였으며 비반전증폭기로 동작한다. 입구증폭기의 출구전압은 탄산가스함량에 따라 1 900mV－1 300mV에서 변한다. 그림 2에서 블로크 2는 고체전해질탄산가스수감부이며 블로크 1은 수감부가열안정전원으로서 집적회로전압안정소자 AN7805와 그 주변요소로 구성되여있으며(그림 3) 출구안정전압은 6.00V, 출구전류는 200mA정도이다. 출구안정전압은 수감부특성에 따라 5～7V로 조절할수 있다.

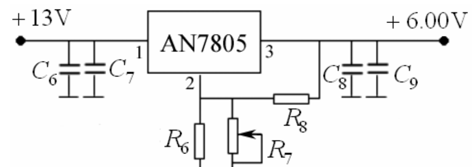


그림 3. 탄산가스수감부가열안정전원회로

주증폭기는 연산증폭기 LM741(IC_2와 IC_3)과 그 주변요소로 구성되여있다.(그림 4)

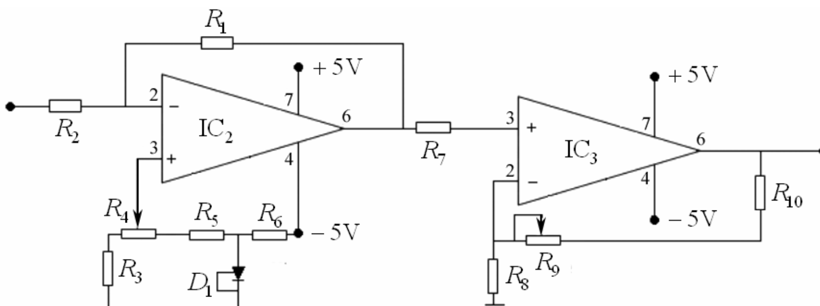


그림 4. 주증폭기회로

그림 4에서 D_1은 2.5V 집적회로전압안정소자이다. R_4는 대기교정조절기, R_9는 함량교정조절기이며 반가변저항이다. IC_2는 더하기증폭회로로 동작하는데 입구증폭기의 출구전압 1 900mV－1 300mV를 0mV－700mV로 변환하며 IC_3은 0mV－700mV의 직류전압을 한소편처리소자가 요구하는 전압까지 증폭하는 기능을 수행한다.

3. 수자식탄산가스분석기의 특성검토

설계제작한 수자식탄산가스분석기의 특성을 검토하였다.

수자식탄산가스분석기에서 안정시간에 따르는 입구증폭기의 출구전압변화를 고찰하였다.(그림 5)

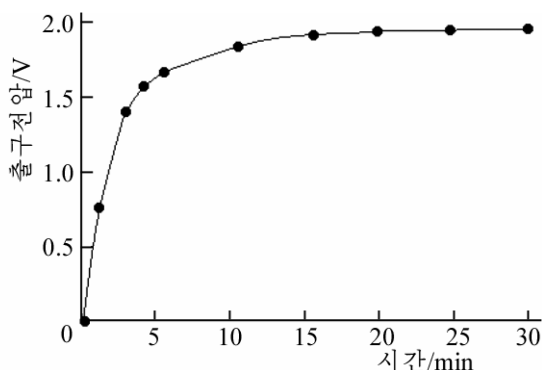


그림 5. 안정시간에 따르는 입구증폭기의 출구전압변화

그림 5에서 보는바와 같이 입구증폭기의 출구전압은 20min정도 되여야 안정된다. 따라서 수자식탄산가스분석기는 전원을 투입한 상태에서 20min이상 안정화시킨 다음 측정을 진행해야 한다는것을 알수 있다.

수자식탄산가스분석기를 30min동안 안정화시킨 다음 측정시간의 영향을 검토하였다.(그림 6)

그림 6에서 보는바와 같이 수감속도는 비교적 빠르며 측정시간을 5s이상 보장해야 한다는것을 알수 있다.

탄산가스표준시료를 리용하여 탄산가스함량에 따르는 지시값의 변화를 검토하였다.(그림 7)

그림 7에서 보는바와 같이 수자식탄산가스분석기는 탄산가스함량 1%까지 좋은 선형성을 나타낸다. 1%이상에서는 실지 탄산가스함량보다 작게 나타난다. 이로부터 우리가 제작한 수자식탄산가스분석기에 의한 탄산가스함량측정범위는 0～1%라는것을 알수 있다.

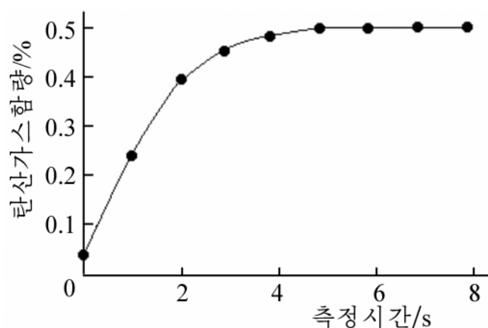


그림 6. 측정시간의 영향

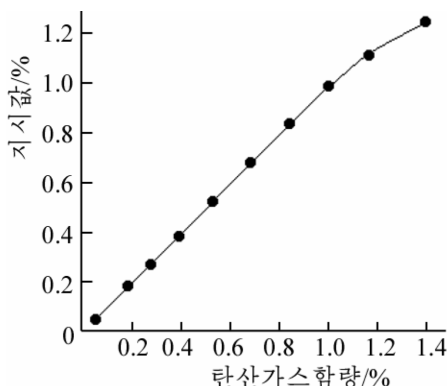


그림 7. 탄산가스함량에 따르는 지시값의 변화

수자식탄산가스분석기로 0.22, 0.54%의 탄산가스표준시료를 측정한 결과는 표와 같다.

표. 탄산가스함량측정결과

표준시료/%	0.22	0.54
측정결과/%	0.22, 0.23, 0.22, 0.22, 0.23	0.55, 0.54, 0.54, 0.55, 0.55
평균값/%	0.22	0.55

표에서 보는바와 같이 수자식탄산가스분석기로 0.22, 0.54%의 탄산가스표준시료를 ±0.01%의 정확도로 측정할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

우리는 고체전해질탄산가스수감부를 리용하여 수자식탄산가스분석기를 설계제작하고 그것의 기술적특성을 시험하였다.

수자식탄산가스분석기의 측정범위는 0～1%이고 측정정확도는 ±0.01%이다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), 63, 1, 56, 주체106(2017).

[2] **김일성**종합대학학보(자연과학), 55, 5, 3, 주체98(2009).

[3] C. Mborah et al.; Research Journal of Environmental and Earth Science, 2, 4, 254, 2010.

[4] S. Fujimura et al.; Plant Prod. Sci., 13, 2, 141, 2010.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Manufacture of the Digital Carbon Dioxide Analyzer

Ryang Yong Man, *Jong Chol Guk*

We manufactured the digital carbon dioxide analyzer by using the solid electrolyte carbon dioxide sensor and examined its technical characteristics.

The range and precision of measurement of the digital carbon dioxide analyzer are 0～1% and ±0.01%, respectively.

Key words: carbon dioxide, carbon dioxide sensor

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

알카리연료전지를 리용한 과산화수소합성에 미치는 양극재료의 영향

김동수, 리미현

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전력소비를 줄이고 공해를 없애는 방향에서 화학공업의 기술개건을 다그치며 국내자원에 의거하는 새로운 화학제품생산기지들을 전망성있게 건설하여야 합니다.》

과산화수소는 환경오염이 없는 산화제, 화학표백제로서 화학공업은 물론 종이공업, 섬유공업, 식료공업, 화장품공업 등 리용분야가 대단히 넓다.[1]

이러한 과산화수소를 합성하는 방법에는 여러가지가 있는데 현재 연료전지에 의한 과산화수소생산은 조작이 간편하고 원가가 적게 들며 전기에네르기를 동시에 생산할수 있는 우점으로 하여 세계적으로 많이 연구되고있다.[2, 3]

이로부터 우리는 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성에서 양극재료의 영향에 대하여 고찰하였다.

실 험 방 법

1) 음극 및 양극의 제조

Pt/C음극제조 먼저 활성탄(BET비표면적 680m^2/g, 립자크기 40μm이하)과 흑연분말(BET비표면적 65m^2/g, 립자크기 40μm이하)을 8：2(질량비)로 되게 혼합한 다음 여기에 적당한 량의 탈이온수를 넣고 촉매출발재료인 H_2PtCl_6(10mg－Pt/cm^3)용액을 Pt/C촉매분말에서 Pt의 량이 10질량% 되게 취하여 교반하면서 적하하였다.

Na_2CO_3용액으로 반응용액의 pH를 7로 맞춘 후 반응용액의 온도를 60℃로 보장하였다. 환원제인 HCOONa를 리론량의 1.5배 되게 취하여 적당한 량의 탈이온수에 용해시킨 다음 pH와 온도를 일정하게 유지하면서 적하하였다. 다음 Cl^-이 검출되지 않을 때까지 탈이온수로 려과세척한 후 80℃에서 진공건조시켜 Pt/C촉매분말을 얻었다.

여기에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 함량이 10질량% 되게 PTFE현탁액을 첨가하고 로라로 두께가 0.1mm 되게 얇은 막으로 만든 다음 발포니켈, 기체투과막, Pt/C촉매막순서로 겹쳐놓고 120℃로 가열한 유압프레스에서 300MPa의 압력으로 압착하여 전극을 제조하였다. 다음 이 전극을 300℃에서 30min동안 소결한 후 실험에 리용하였다.

양극제조 먼저 여러가지 탄소재료(활성탄, 그라펜, 탄소종이, VulcanXC－72 등) 및 촉매분말재료와 흑연분말(BET비표면적 65m^2/g, 립자크기 40μm이하)을 일정한 질량비로 혼합하였다. 여기에 PTFE현탁액을 일정한 량 첨가하고 로라로 두께가 0.1mm 되게 얇은 막으로 만든 다음 발포니켈, 기체투과막, 양극막순서로 겹쳐놓고 앞에서와 같은 방법으로 전극을 제조하였다.

2) 알카리연료전지형반응기의 제작

과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기의 구조는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기는 음극, 전해액, 이온교환막, 전해액, 양극으로 구성되여있으며 전해액은 이온교환막에 의하여 갈라져있다. 음극으로는 앞에서 제조한 Pt/C전극을, 전해액으로는 0.05질량%의 EDTA를 포함한 2mol/L의 NaOH용액을, 이온교환막으로는 Nafion1030(두께 78μm)막을, 양극으로는 각이한 탄소재료로 제조한 전극을 리용하였다.

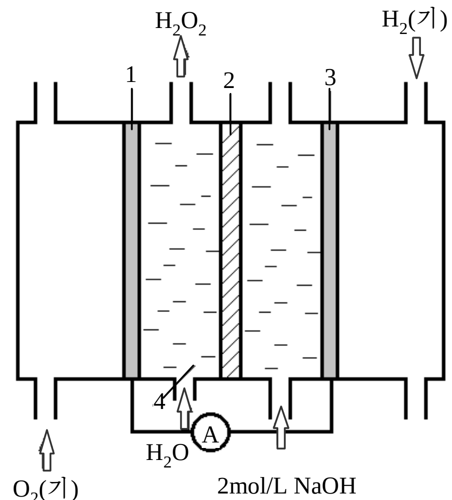


그림 1. 과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기의 구조
1－양극, 2－Nafion막, 3－음극, 4－2mol/L NaOH전해액

음극과 양극의 전극면적은 2cm^2(원형), 양극실과 음극실의 전해액의 체적은 각각 3mL이며 음극실에는 1.5mL/min의 속도로 2mol/L NaOH용액을, 양극실에는 0.7mL/min의 속도로 H_2O를 흘러보냈다. 실험은 25℃의 항온욕조에서 진행하였다.

과산화수소합성용 알카리연료전지에 공급되는 수소와 산소는 물을 전기분해하여 얻은 수소와 산소인데 각각 실리카겔탑을 거쳐 수소는 우로부터, 산소는 아래로부터 공급하였으며 수소와 산소의 흐름속도는 10mL/min이였다.

실험은 대기압조건에서 수소와 산소를 알카리연료전지형반응기에 공급하면서 음극과 양극을 단락시켜 진행하였으며 합성된 과산화수소의 농도는 과망간산염적정법으로 결정하였다.

실험결과 및 해석

PTFE함량의 영향 과산화수소의 농도에 미치는 PTFE함량의 영향을 검토하기 위하여 PTFE함량을 양극막 총질량의 5, 10, 15, 20, 25질량%로 변화시키면서 과산화수소의 농도를 측정하였다. 이때 양극막의 조성은 활성탄∶흑연=8∶2(질량비)였으며 6h동안 반응시킨 후 과산화수소의 농도를 결정하였다.(그림 2)

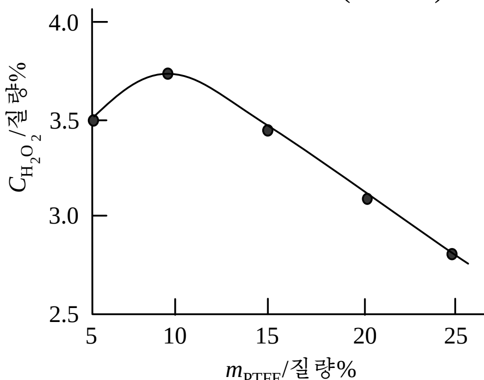


그림 2. PTFE함량에 따르는 과산화수소의 농도

그림 2에서 보는바와 같이 PTFE함량이 10질량%일 때 합성된 과산화수소의 농도가 가장 높았다.

PTFE는 전지공업에서 결착제로 많이 리용되는데 이것은 산이나 알카리 등에 매우 안정하며 열안정성도 좋다. 그러나 PTFE자체가 절연물질이므로 최대한 적게 첨가하여야 한다. 양극막을 제조할 때 PTFE함량이 5질량%이하에서는 전극활성물질들의 결착이 나빠 접촉저항으로 인한 내부저항이 커지게 된다.

또한 PTFE를 15질량%이상으로 첨가하면 결착은 잘되지만 막의 전도성이 떨어져 전극내부저항으로 인한 전류밀도의 감소가 초래된다. 또한 PTFE함량이 높으면 PTFE가 과산화수소생성반응의 활성점들을 뒤덮어 과산화수소의 농도제고에 부정적인 영향을 주게 된다. 이러한 실험결과로부터 양극막을 제조할 때 PTFE함량을 10질량%로 하는것이 가장 좋으므로 이 조건에서 다른 인자들의 영향을 검토하였다.

탄소재료의 종류 및 함량(배합비)의 영향 알카리연료전지에 의한 과산화수소의 합성에 적합한 탄소재료와 그 합리적인 배합비를 확정하기 위하여 탄소재료로서 활성탄(BET비표면적 680m^2/g, 립자크기 40μm이하), 그라펜(BET비표면적 1 200m^2/g, 립자크기 10μm이하), 탄소종이, VulcanXC－72(BET비표면적 250m^2/g, 립자크기 10μm이하)를 선택하고 흑연(BET비표면적 65m^2/g, 립자크기 40μm이하)과 각이한 배합비로 혼합한 다음 양극막을 제조하여 양극으로 리용하였으며 이때 반응시간은 6h로 하였다.

각이한 탄소재료의 배합비에 따르는 과산화수소의 농도변화는 그림 3과 같다.

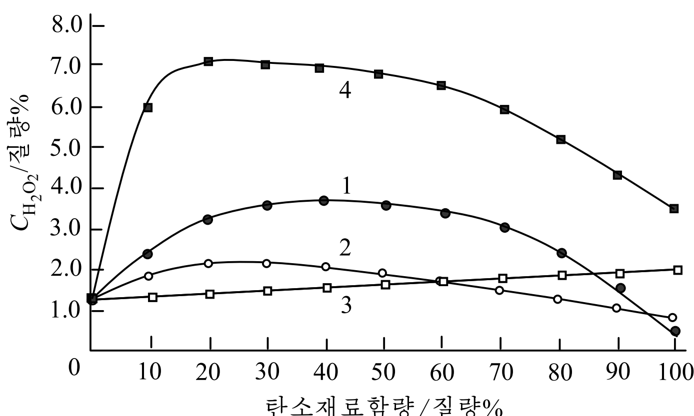


그림 3. 각이한 탄소재료의 배합비에 따르는 과산화수소의 농도변화
1－활성탄, 2－그라펜, 3－탄소종이, 4－VulcanXC－72

그림 3에서 보는바와 같이 탄소재료의 종류에 따라 생성된 과산화수소의 농도가 각이하며 합성된 과산화수소의 농도가 최대로 되는 배합비도 각이하다. 이것은 합성된 과산화수소의 농도가 탄소재료 그자체의 특성에 관계되기때문이라고 볼수 있다.

그림 3의 곡선 1에서 흑연과 활성탄의 질량비가 6∶4일 때 과산화수소의 농도는 3.7질량%였다. 활성탄은 내부에 –COOH 또는 –OH 등과 같은 기능단들을 가지고있는것으로 하여 산소환원반응에 대하여 촉매작용을 하는것으로 알려져있다. 활성탄을 리용한 전극은 다른 탄소재료를 리용한 전극보다 전류밀도는 크지만(50mA/cm^2) 합성된 과산화수소의 농도는 그리 높지 못하다. 이것은 활성탄이 산소를 환원시켜 과산화수소를 합성하는 2전자반응보다 물을 합성하는 4전자반응에 대한 촉매작용이 더 세기때문이다.

이러한 현상은 그라펜을 리용한 전극에서도 찾아볼수 있다.(그림 3의 곡선 2) 그라펜은 좋은 전지용재료이지만 활성탄과 마찬가지로 산소를 환원시켜 물을 합성하는 반응에 대한 촉매작용이 강하다.

그림 3의 곡선 3으로부터 탄소종이 역시 과산화수소합성용 탄소재료로 적합하지 않다는것을 알수 있다. 탄소종이는 전도성이 좋고 화학적으로 안정한 탄소재료이지만 비표면적이 작고 기공의 크기가 매우 크므로 산소환원반응에 대한 촉매작용이 뚜렷하지 못하다.

그림 3의 곡선 4에서 보는바와 같이 탄소재료로 VulcanXC－72를 리용한 전극에서는 흑연과 VulcanXC－72를 8：2의 질량비로 혼합한 경우 합성된 과산화수소의 농도는 6.8질량%로서 다른 탄소재료를 리용한 경우보다 훨씬 높았다. VulcanXC－72는 전도성탄소재료로서 연료전지분야에서 담체로 많이 리용되는 탄소재료이다. 산소환원반응은 기체(산소), 액체(전해질), 고체(촉매)의 3상경계에서 진행되는 반응이므로 다른 탄소재료들에 비하여 소수성인 VulcanXC－72를 리용하면 산소환원반응에 유리한 3상경계를 보장할수 있다. 또한 VulcanXC－72를 리용한 전극은 전류밀도는 활성탄을 리용한 전극보다 낮지만(40mA/cm^2) 산소를 환원하여 과산화수소를 합성하는 2전자반응에 대한 선택성이 높다. 따라서 생성되는 과산화수소의 농도가 높다.

이로부터 과산화수소합성용 촉매담체로 VulcanXC－72를 리용하면 과산화수소의 농도제고에 유리하며 최적배합비는 흑연：VulcanXC－72=8：2(질량비)라는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성용 양극막제조에서 가장 적합한 PTFE함량은 10질량%이다.

2) 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성에 적합한 탄소재료는 전도성이 좋은 소수성재료인 VulcanXC－72이다.

3) 탄소재료로 VulcanXC－72를 리용할 때 최적배합비는 흑연：VulcanXC－72=8：2(질량비)이며 이때 과산화수소의 농도는 6.8질량%이다.

참 고 문 헌

[1] 김만수; 과산화수소, 과학백과사전출판사, 3~96, 1984.

[2] Ichiro Yamanaka; Journal of the Japan Petroleum Institute, 57, 6, 237, 2014.

[3] R. P. Willyam; ChemElectroChem, 2, 714, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Effect of the Cathode Material on the Synthesis of Hydrogen Peroxide by Using Alkali Fuel Cell

Kim Tong Su, Ri Mi Hyon

We studied the effect of the cathode material on the synthesis of hydrogen peroxide by using alkali fuel cell. We synthesized hydrogen peroxide solution of 6.8wt% in the alkali fuel cell using cathode material that consisted of the cathode active material(graphite：Vulcan XC−72=8：2) and the binding medium(10wt% PTFE).

Key words: cathode material, alkali fuel cell

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

HZSM-5비석촉매의 합성과 활성에 대한 연구

량은경, 최철호

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》

합성연유생산의 주체화를 실현하는데서 메타놀로부터 합성휘발유를 생산하는 MTG공정의 확립이 중요하며 여기서도 그 공정의 촉매인 HZSM-5비석을 개발하는것이 중요한 문제로 제기된다.[1]

이로부터 우리는 활성과 선택성이 높은 HZSM-5비석을 개발하기 위하여 과열증기처리법으로 탈알루미니움화를 진행하였으며 제조한 시료들의 촉매활성과 선택성을 검토하였다.

실 험 방 법

HZSM-5비석합성을 위한 ZSM-5의 변성은 암모니움이온교환과 과열증기처리법으로 진행하였다.

이온교환은 1mol/L NH_4NO_3용액을 리용하여 진행하는데 고체：액체=1：25의 비로 취하여 80℃에서 4h동안 진행하였다. 이온교환을 진행한 후 500℃에서 2h 소성하여 HZSM-5형의 비석시료를 얻었다.[2] 이어 600℃에서 수증기처리하여 각이한 SiO_2/Al_2O_3비의 HZSM-5형의 비석시료들을 얻었다.

실험결과 및 해석

각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM-5비석의 XRD도형은 그림 1과 같다. 그림에서 HZSM-5뒤에 붙은 수자들은 SiO_2/Al_2O_3비를 의미한다.

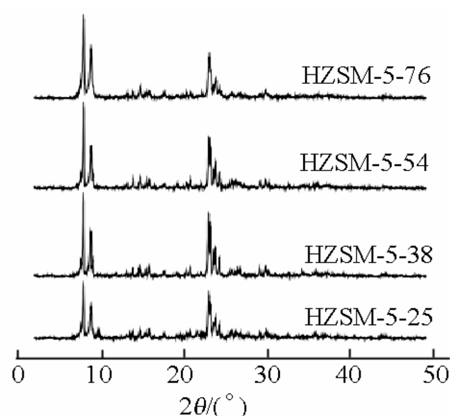


그림 1. 과열증기처리에 의하여 얻어진 HZSM-5의 XRD도형

그림 1에서 보는바와 같이 각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM-5시료들의 XRD도형에서 MFI형구조의 특징적인 회절선들이 그대로 나타났다. 이것은 탈알루미니움화에 의한 SiO_2/Al_2O_3비의 변화과정에 골격이 무너지지 않는다는것을 보여준다.

각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM-5시료들의 물성변화는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 각이한 탈알루미니움시료들에서 SiO_2/Al_2O_3비가 증가함에 따라 비표면적은 증

가하다가 감소한다.

표. 각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM−5비석들의 물성변화

비석촉매	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	미세기공률/%	중간기공률/%
HZSM−5−25	346.0	57.7	42.3
HZSM−5−38	361.3	47.5	52.5
HZSM−5−54	354.9	42.8	57.2
HZSM−5−76	338.7	36.7	63.3

또한 SiO_2/Al_2O_3비가 증가함에 따라 중간기공이 많아지고 미세기공은 적어진다. 이것은 탈알루미니움화에 의하여 기공벽이 터지면서 미세기공들이 중간기공으로 넘어가며 중간기공률이 커지는데 따라 기공이 열리면서 비표면적값이 커지지만 일정하게 커지면 오히려 비표면적이 큰 미세기공들이 적어지는것과 관련된다고 본다.[3]

각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM−5의 NH_3−TPD곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 NaZSM−5−25시료에서는 약산성중심과 중정도 및 센산성중심이 다 존재하고 산량도 비교적 많다. 이에 비하여 HZSM−5−25시료에서는 산분포가 예리해지고 센산중심에 해당한 산량이 증가한다. 그러나 탈알루미니움화가 진행됨에 따라 산량과 산세기는 다같이 감소하는데 특히 HZSM−5−76시료에서는 센산중심에 해당한 산량이 대단히 적어진다.

각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM−5촉매에서 메타놀의 변화률은 그림 3과 같다.

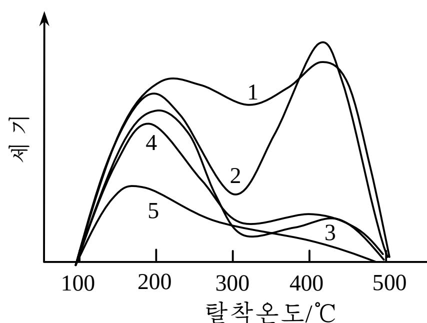


그림 2. 각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM−5의 NH_3−TPD곡선
1－NaZSM−5−25, 2－HZSM−5−25, 3－HZSM−5−38, 4－HZSM−5−54, 5－HZSM−5−76

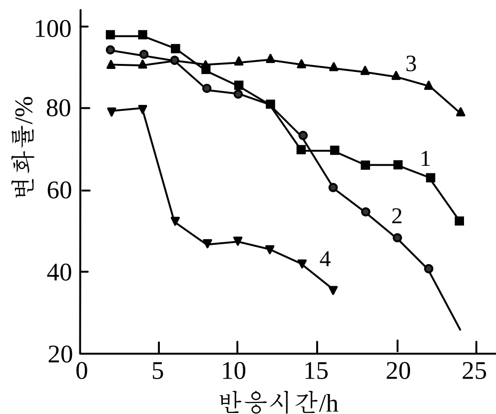


그림 3. 각이한 SiO_2/Al_2O_3비의 HZSM−5촉매에서 메타놀변화률
1－HZSM−5−25, 2－HZSM−5−38, 3－HZSM−5−54, 4－HZSM−5−76

그림 3에서 보는바와 같이 메타놀의 변화률은 반응초기에 HZSM−5−25에서 거의 100%로서 제일 크며 SiO_2/Al_2O_3비가 증가함에 따라 감소하는데 HZSM−5−76에서는 겨우 80%정도밖에 안된다.

반응시간이 증가하면 촉매는 점차 활성을 잃는데 HZSM−5−54시료에서는 반응시간이 20h 지나도 메타놀변화률을 90%로 유지하지만 다른 시료들은 반응시간이 15h 지나면 80% 아래로 떨어진다. 특히 HZSM−5−76시료에서는 반응시간 8h에서 메타놀변화률이 거의 45%밖에 되지 않는다.

반응시간이 6h일 때 각이한 탈알루미니움시료들의 생성물선택성분포는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 HZSM-5-38, HZSM-5-54에서 액체생성물중 C_{5+}와 방향족화합물의 총거둠률은 거의 20～40%에 달한다. 또한 SiO_2/Al_2O_3비가 54로 증가함에 따라 C_{5+}의 선택성은 점차 감소하며 방향족화합물의 선택성은 증가한다.

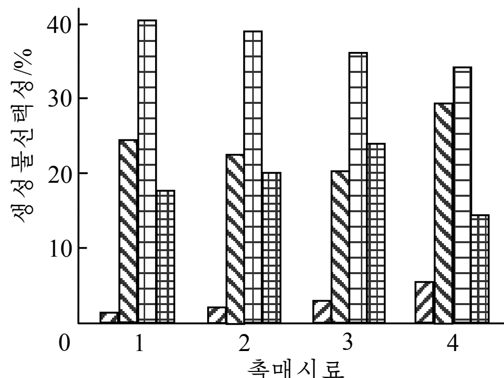


그림 4. 각이한 탈알루미니움시료들의 생성물선택성분포
1—HZSM-5-25, 2—HZSM-5-38, 3—HZSM-5-54, 4—HZSM-5-76
-CH_4, -LPG, -C_{5+}, -방향족화합물

맺 는 말

과열증기처리법으로 ZSM-5비석을 변성하여 각이한 SiO_2/Al_2O_3비를 가진 HZSM-5비석촉매를 제조하였다. 제조한 HZSM-5비석촉매들의 결정구조, 기공구조를 XRD, BET흡착법으로 고찰하였으며 SiO_2/Al_2O_3비가 54인 시료의 촉매활성과 선택성이 제일 좋다는것을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] F. Pan et al.; Materials Letters, 115, 5, 2014.
[2] X. Lu et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 184, 134, 2014.
[3] D. Han et al.; Energy Conversion and Management, 93, 259, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Synthesis and Activity of HZSM－5 Zeolite Catalyst

Ryang Un Gyong, *Choe Chol Ho*

We synthesized HZSM－5 zeolite with various SiO_2/Al_2O_3 ratios by superheated steam treatment. We confirmed the crystal structure and pore structure of synthesized HZSM－5 samples by various analysis methods such as XRD and BET, and examined the catalytic activity and selectivity.

Key words: superheated steam treatment, zeolite

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

식용기름에서 활성팽윤토에 의한 β－카로틴의 흡착운동학연구

주혜련, 박우성

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

식용기름생산을 정상화하고 그 질을 높이려면 기름정제공정에서 요구되는 생산원가가 낮고 성능이 높은 새로운 정제용흡착제를 원만히 보장해야 한다.

기름정제공정에 리용되는 여러가지 흡착제들에 대한 연구[2, 3]는 세계적으로 많이 진행되고있으나 새로운 흡착제들의 개발에서 기초로 되는 흡착운동학자료는 비교적 적다.

이로부터 우리는 우리 나라에 매장되여있는 ㅇㅎ지구점토광물로부터 제조된 활성팽윤토를 리용하여 식용기름속의 β－카로틴흡착의 운동학적특성을 연구하였다.

실 험 방 법

ㅇㅎ지구점토광물을 수파분리하여 선행방법[1]으로 제조한 활성팽윤토를 식용기름정제용흡착제로 리용하였다.

0.100g의 β－카로틴을 완전정제한 콩기름 400.000g에 풀어 얻은 짙은 붉은색의 색소기름용액($7.02\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$)을 기름시료로 리용하였다.

기름시료를 50g 취하고 여기에 활성팽윤토를 0.5g 넣은 다음 흡착온도 70, 90℃에서 평형흡착에 이를 때까지 탈색실험을 진행하였다. 이때 활성팽윤토에 의한 기름속의 색소흡착량을 결정하기 위하여 색소용액의 흡광도를 측정하여 색소용액의 농도와 흡광도사이의 관계를 나타내는 검량선을 작성하였다.

흡착전과 흡착후에 시료용액의 흡광도를 측정하여 흡착된 색소의 량을 결정하였다.

흡광도는 β－카로틴의 최대흡수파장인 457nm에서 측정하였으며 분광광도계로는 자외가시선분광광도계(《UV－2201》)를 리용하였다.

실험결과 및 해석

실험에서는 짙은 색소용액을 해당 농도로 희석하는 방법으로 시료계렬을 제조하고 흡광도를 측정하였다. 색소농도와 흡광도사이에는 선형관계가 성립한다.(그림 1)

활성팽윤토에 의한 β－카로틴의 흡착운동학적특성을 검토하기 위하여 흡착온도 70, 90℃에서 일정한 색소농도($7.02\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$)의 기름용액속에서 흡착시간에 따르는 β－카로틴의 흡착량변화를 고찰하였다.(그림 2)

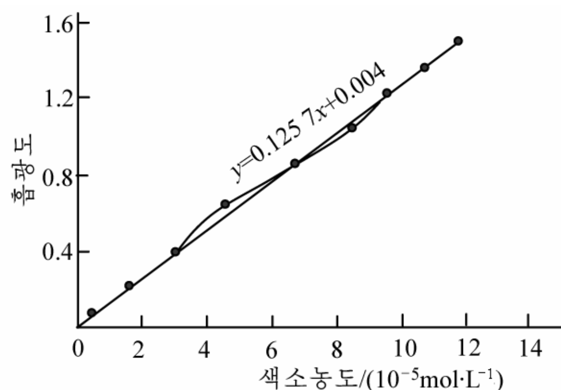


그림 1. 색소농도와 흡광도사이관계

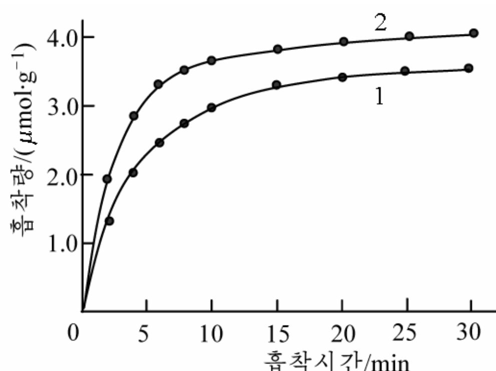


그림 2. 흡착시간에 따르는 흡착량변화
1, 2는 흡착온도가 각각 70, 90℃인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 흡착시간에 따라 흡착량변화가 8min까지는 급격히 변하고 그 이후부터는 완만하게 변하였다.

흡착운동학곡선으로부터 흡착운동학적모형을 얻어내기 위해 각이한 운동학모형들에 실험자료를 대입해보면서 상관성이 가장 좋은 모형을 선택하였다. 상관성은 그라프처리전용프로그람인 OriginLab 8.5에서 비선형최소2제곱법을 리용하여 검토하였다. 결과 모형식에 대한 상관성은 90℃에서 R^2=0.98이고 70℃에서 R^2=0.97이였다.

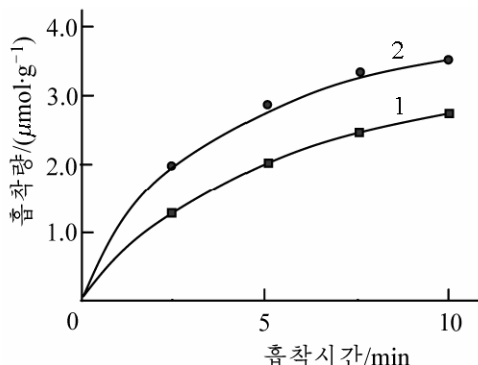


그림 3. 흡착량변화가 급격한 부분에서 운동학곡선
1, 2는 흡착온도가 각각 70, 90℃인 경우

$$a = a_0(1-e^{-kt^n})$$

이 식에서 a_0은 포화흡착량, k는 흡착속도상수, t는 흡착시간, n은 흡착물림새에 의존하는 지수이다.

a_0의 값은 실험자료(그림 2)로부터 70℃와 90℃에서 각각 3.50, 4.02μmol·g^{-1}이였다.

흡착속도상수와 흡착지수는 운동학곡선에서 흡착량변화가 급격한 부분에 대하여 우의 프로그람을 리용하여 결정하였다.(그림 3)

운동학모형으로부터 결정한 흡착속도상수와 흡착지수는 표와 같다.

표. 운동학모형으로부터 결정한 k, n

흡착온도/℃	k	n
70	0.23	0.86
90	0.36	0.83

표에서 보는바와 같이 온도가 올라감에 따라 k가 증가한다는것은 활성팽윤토에 의한 색소의 흡착이 일정한 물리흡착과 함께 화학흡착을 동반한다는것을 보여준다. n은 이 흡착물림새에 고유한 흡착지수이므로 두 온도조건에서도 비교적 일정하였다.

두 흡착온도에서의 흡착속도상수들을 리용하여 흡착의 활성화에네르기를 계산한 결과 23.8kJ·mol^{-1}였다.

맺 는 말

식용기름에서 기본색소물질의 하나인 β−카로틴을 활성팽윤토에 의하여 흡착제거하기 위한 흡착운동학을 연구하여 가장 합리적인 흡착운동학모형을 찾고 $a = a_0(1 - e^{-kt^n})$ 에 따른다는것을 새롭게 밝혔으며 흡착속도상수와 흡착의 활성화에네르기를 결정하였다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), 59, 5, 94, 주체102(2013).
[2] M. Rossi et al.; Food Chem., 82, 291, 2003.
[3] Lu Yajing et al.; Applied Clay Science, 6, 7, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Adsorption Kinetics of β−Carotene in Edible Oil by the Activated Bentonite

Ju Hye Ryon, Pak U Song

We investigated the adsorption kinetics on removing β−carotene in the edible oil by the activated bentonite.

The most rational kinetic model was $a = a_0(1 - e^{-kt^n})$ and the activation energy of the adsorption was 23.8kJ·mol^{-1}.

Key words: activated bentonite, edible oil, adsorption

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

린회석 및 방해석의 올레인산-부타놀 수용액에서의 흡착운동학특성

김문철, 김철성

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제15권 492페지)

최근 저품위린회석부선에 대한 연구[3, 4]가 세계적범위에서 광범히 진행되고있으며 여기서 중요한 문제의 하나는 시약소비를 최대한 줄이면서 정광품위와 실수률을 높일수 있는 선광시약들을 개발하는것이다. 광석표면에서의 포집제작용에서 기본은 주어진 광석표면에 대한 그것의 흡착호상작용이라고 볼수 있는데 동적상태인 부선조건에서는 광석과 시약과의 접촉시간이 매우 짧다. 그러므로 그것들의 흡착호상작용특성을 보다 정확히 밝히자면 선광시약과 광석과의 흡착과정을 운동학적으로 고찰하여야 한다.

우리는 새로운 린회석선광시약의 개발에서 중요한 린회석결정과 방해석결정의 올레인산-부타놀수용액에 대한 흡착운동학적특성을 고찰하였다.

실 험 방 법

광석시료로는 린회석결정과 방해석단결정분체를 리용하였으며 포집제로는 올레인산-부타놀계를 리용하였다.

린회석시료의 평균립도는 28.4μm, 평균겉보기비표면적은 67.1m^2·g^{-1}, 방해석시료의 평균립도는 26.1μm, 평균겉보기비표면적은 84.5m^2·g^{-1}이다.

기공이 없는 단광물분체와 포집제용액으로 이루어진 고체-용액계에서의 흡착(용액속에서의 고체겉면에 대한 흡착)을 고찰할 때에는 잘 알려진 깁즈흡착등온식[2]을 리용하여 용액과 공기와의 표면에서의 표면장력변화를 측정하는 방법으로 주어진 용액에서의 고체표면에 대한 흡착량을 결정할수 있다.

흡착실험은 주어진 광석시료를 0.100～0.130g사이에서 정확히 저울질하여 해당한 농도의 포집제 10mL가 들어있는 시험관에 넣고 일정한 시간간격으로 흔들어주면서 시간에 따라 용액을 분취하여 방울측정기로 표면장력을 결정하는 방법으로 진행하였다.

$$\gamma_x = \frac{\gamma_0}{m_0} m_x \quad (1)$$

여기서 γ_x, m_x는 각각 용액속에 광석시료를 넣었을 때 주어진 시간에서의 용액의 표면장력과 그때 취한 용액의 일정한 방울수에 해당한 질량, γ_0, m_0은 각각 주어진 온도에서의 물의 표면장력(편람) 및 일정한 방울수의 질량이다.

실험결과 및 해석

먼저 흡착질의 농도에 따르는 흡착량결정실험자료에 기초하여 올레인산－부타놀수용액에서 린회석과 방해석의 흡착등온선을 작성하여 이 계들의 흡착열력학적특성을 고찰하였다.(그림 1)

고찰하는 흡착계가 고체－용액계에서의 분자흡착과 관련되므로 흔히 리용하는 랭뮤어흡착등온식에 실험자료들을 넣어 처리한 결과 충분한 선형성을 나타내였다.(그림 2, 3)

흡착등온선(그림 2와 3)으로부터 두 광석에 대한 올레인산분자의 흡착이 단분자흡착이라는것을 알수 있다.

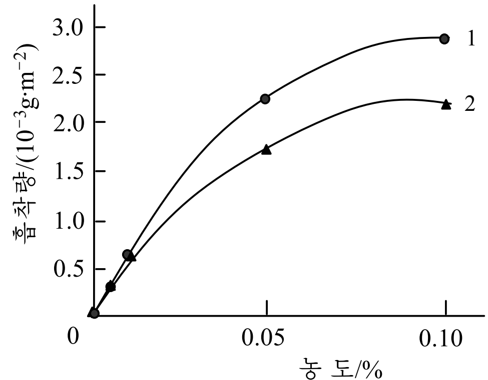


그림 1. 올레인산의 린회석(1)과 방해석(2) 표면에 대한 흡착등온선(T=18℃)

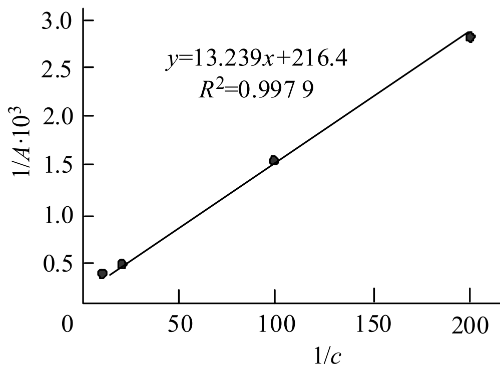


그림 2. 린회석에서 $1/c$~$1/A$관계곡선

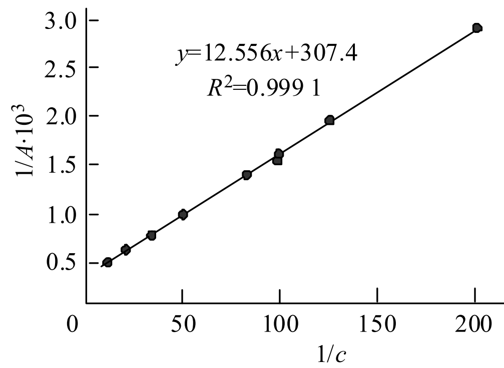


그림 3. 방해석에서 $1/c$~$1/A$관계곡선

흡착등온선으로부터 얻어낸 흡착특성량들은 표와 같다.

표. 흡착등온선으로부터 얻어낸 흡착특성량(T=291K)

특성량	린회석	방해석
	y=13.239·x+216.4	y=12.556·x+307.4
$A_\infty/(10^{-3}g \cdot m^{-2})$	4.56	3.25
K	16.6	24.5
$\Delta G^0/(J \cdot mol^{-1})$	－6.80	－7.74

다음 흡착운동학곡선을 작성하기 위하여 흡착질용액의 농도를 일정(0.05%)하게 하고 시간에 따르는 흡착량을 결정하였다.(그림 4, 5)

주목하는 흡착계가 랭뮤어단분자흡착등온식에 따른다는데 기초하여 랭뮤어단분자흡착운동학방정식에 따라 주어진 흡착계의 운동학적특성을 고찰하였다. 그러면 올레인산에 대한 린회석과 방해석의 적분형흡착운동학방정식은 다음과 같다.[1, 2]

$$A = A_{평}(1-e^{-kt}) \quad (2)$$

한편 그림 4와 5에서 보는바와 같이 흡착초기에 흡착속도가 제일 크다.

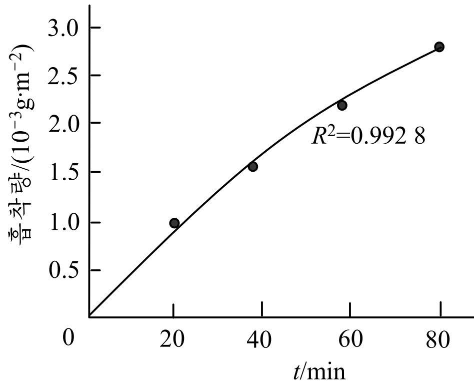


그림 4. 올레인산—부타놀수용액에서 린회석 표면의 흡착운동학곡선(T=18℃)

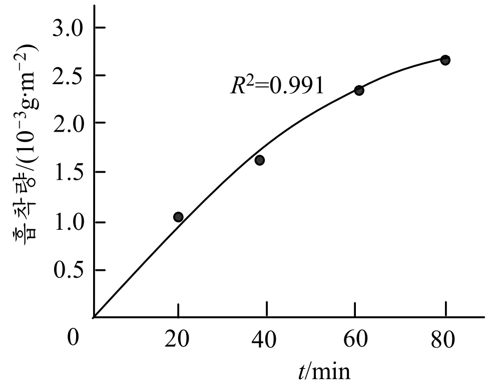


그림 5. 올레인산—부타놀수용액에서 방해석 표면의 흡착운동학곡선(T=18℃)

또한 $t\to 0$일 때 $(1-e^{-kt})\approx kt$ 이라는것을 고려하면 식 (2)로부터 초기흡착속도는

$$\upsilon_{t=0}=\lim_{t\to 0}\frac{dA}{dt}=A_{평}k$$

이며 따라서 $A=A_{평}kt$ 이다. 여기서 A는 임의의 시간에서의 흡착량, $A_{평}$은 주어진 농도에서의 포화흡착량 즉 흡착평형상태에서의 흡착량이며 k는 흡착속도상수, t는 흡착시간이다.

흡착질용액의 농도가 0.05%일 때 린회석과 방해석의 포화흡착량은 각각 $2.24\cdot 10^{-3}$, $1.72\cdot 10^{-3}$g·m^{-2}이다. 이 값을 리용하여 린회석과 방해석의 T=18℃에서 올레인산분자에 대한 흡착속도상수 k를 결정한 결과 각각 $2.39\cdot 10^{-2}$, $3.58\cdot 10^{-2}$min^{-1}로서 방해석이 린회석보다 올레인산에 대한 흡착속도가 약 1.5배 빠르다는것을 알수 있다.

이것은 올레인산을 포집제로 쓰는 경우 주어진 농도에서 짧은 부선시간내에 방해석립자들에 보다 많은 량의 포집제분자가 흡착분배되므로 린회석에 대한 흡착분배몫이 작아져 선택적인 포집효과가 떨어진다는것을 보여준다. 특히 저품위린회석광물계에서는 이 영향이 심하게 나타날수 있으므로 올레인산의 량을 늘이거나 방해석의 포집제흡착을 저해하는 억제제를 바로 선정하여야 한다는것을 보여준다.

맺 는 말

포집제인 올레인산—부타놀수용액에서의 린회석과 방해석의 흡착운동학적특성을 밝혔다. 린회석과 방해석의 올레인산에 대한 흡착속도상수 k(T=18℃)는 각각 $2.39\cdot 10^{-2}$, $3.58\cdot 10^{-2}$min^{-1}으로서 방해석에서의 흡착속도가 린회석에서보다 약 1.5배 빠르다.

참 고 문 헌

[1] 손영철 등; 계면화학, **김일성**종합대학출판사, 14～25, 주체99(2010).
[2] A. W. Adamson et al.; Physical Chemistry of Surface, Wiley, 390～395, 1997.
[3] Ying Zhang et al.; Physicochem. Probl. Miner. Process., 54, 2, 505, 2018.
[4] Chenhu Zhang et al.; Physicochem. Probl. Miner. Process., 54, 3, 868, 2018.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Adsorption Kinetic Characteristics of Apatite and Calcite in Oleic Acid-Butanol Aqueous Solution

Kim Mun Chol, *Kim Chol Song*

We confirmed the adsorption kinetic characteristics of apatite and calcite in oleic acid-butanol aqueous solution as the collecting agent. The adsorption rate constants k(T=18℃) on oleic acid of apatite and calcite are $2.39 \cdot 10^{-2}$ and $3.58 \cdot 10^{-2} min^{-1}$, respectively.

Key words: apatite, calcite, adsorption, rate constant

김일성종합대학학보 화 학
주체108(2019)년 제65권 제4호

붕소단순물의 분석에 대한 연구

김 승 철

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현시기 과학기술을 발전시키는데서 나서는 중요한 문제는 무엇보다도 원료와 연료, 동력문제를 해결하기 위한 과학기술적문제를 푸는것입니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제11권 134페지)

붕소단순물은 원자력공업과 우주 및 항공분야 등에서 널리 쓰인다.

전기분해법에 의한 붕소단순물제조[2, 3]에서는 제조된 붕소단순물을 정확히 분석하는것이 중요한 문제로 제기된다.

우리는 KCl-KF-KBF_4계용융염을 전기분해하여 제조한 붕소단순물을 분석하고 몇가지 특성량들을 결정하였다.

실 험 방 법

붕소단순물의 제조 붕소단순물은 선행연구[1]의 방법으로 제조하였다.

붕소단순물의 분석 붕소단순물의 순도는 선행연구[4]의 방법으로, 불순물원소들의 조성은 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로, 결정구조는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로, 립도는 자동립도분석기(《MCC-AP》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

붕소단순물의 순도 붕소단순물분말 0.1g을 분취하여 결정한 순도는 (99.70 ± 0.02)%이다.

붕소단순물의 결정구조와 불순물의 조성 붕소단순물에 포함되여있는 불순물원소들의 조성은 표 1과 같다.

표 1. 붕소단순물에 포함되여있는 불순물원소들의 조성

원소	함량/%	원소	함량/%
C	55.60	Na	0.27
O	24.17	Ni	0.19
Si	10.44	Mg	0.12
Fe	5.50	Al	0.08
Cr	2.83	Cl	0.07
K	0.37	합계	100
Ca	0.36		

표 1에서 보는바와 같이 붕소단순물에 포함되여있는 기본불순물원소는 C, O, Si, Fe, Cr이며 K, Ca, Na, Ni, Mg, Al, Cl의 함량은 매우 낮다.

한편 붕소단순물의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 XRD도형에 붕소의 회절봉우리가 나타나지 않는것은 그것이 800℃이하의 온도에서 제조된 무정형단순물이기때문이다.[2]

그림 1로부터 또한 붕소단순물에 C, SiO_2, $C_{12}FeCl_3$, $FeBO_3$, $KClO_4$, B_6O, $B_{13}O_2$과 같은 불순물들이 포함되여있다는것을 알수 있으며 이 결과(표 2)는 표 1의 자료와 잘 부합된다. 이 불순물들은 붕소단순물제조과정에 흑연도가니와 불수강음극이 고온부식되는 결과로 붕소에 포함된것들이라고 본다.

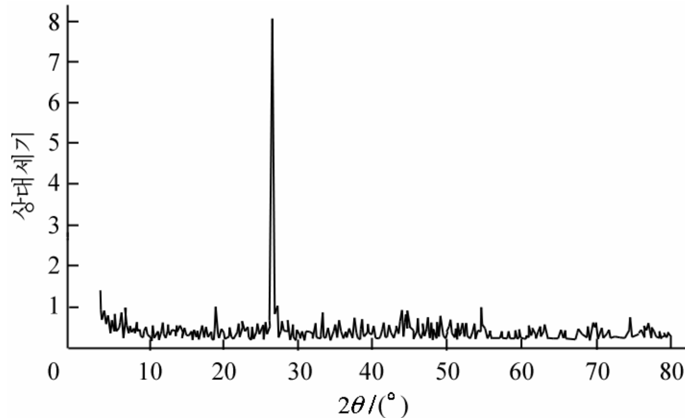


그림 1. 붕소단순물의 XRD도형

표 2. XRD도형해석결과

불순물	함량/%
C	42.6
SiO_2	39.7
$C_{12}FeCl_3$	4.9
$FeBO_3$	4.2
$KClO_4$	3.2
B_6O	2.7
$B_{13}O_2$	2.7
합계	100

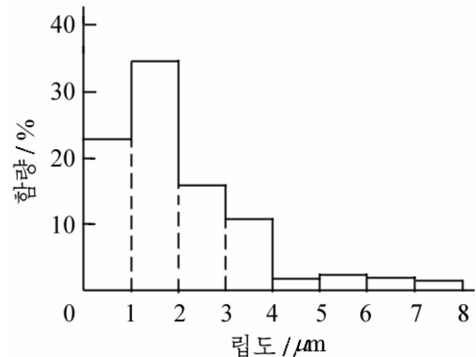


그림 2. 붕소단순물의 립도분포

붕소단순물의 립도 붕소단순물의 립도분포는 그림 2와 같다.

그림 2에서 알수 있는바와 같이 붕소단순물의 평균립도는 1.7μm로서 원자력공업과 우주 및 항공분야에 쓰이는 붕소단순물의 립도조건(2μm이하)을 충분히 만족시킨다.

맺 는 말

1) KCl-KF-KBF_4계용융염을 전기분해하여 제조한 붕소단순물은 무정형이며 그것의 순도는 (99.70 ± 0.02)%, 립도는 1.7μm이다.

2) 붕소단순물에 포함되여있는 불순물들의 조성을 결정하였다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보 화학, 64, 3, 107, 주체107(2018).

[2] Rahul Pal et al.; Journal of the Electrochemical Society, 159, 6, 157, 2012.

[3] Rahul Pal et al.; Portugaliae Electrochimica Acta, 32, 6, 405, 2014.

[4] 杨萍; 分析实验室, 23, 4, 81, 2004.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Analysis of Simple Boron

Kim Sung Chol

We analyzed the simple boron prepared by electrolysis of KCl−KF−KBF_4 system molten salt and determined its crystal form, purity, grain size and the composition of impurities.

Key words: boron, analysis

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

아미독심－술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움 흡착의 열력학적 및 운동학적특성

전 순 진

아미독심형킬레트수지는 우라니움에 대한 선택성이 높고 흡착용량이 큰것으로 하여 널리 리용되고있으며 그것의 분리성능과 기계적세기, 화학적안정성을 개선하기 위한 연구[3, 4]가 진행되고있다.

우리는 아미독심－술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착의 열력학적 및 운동학적특성을 고찰하였다.

실 험 방 법

U(Ⅵ)용액은 질산우라닐을 증류수에 용해시켜 제조하였으며 아미독심－술폰산형킬레트수지는 선행연구[1]의 방법으로 합성하였다.

우라니움흡착량의 결정 우라니움흡착량은 각이한 농도의 U(Ⅵ)용액 100mL속에 아미독심－술폰산형킬레트수지를 0.2g씩 넣고 주어진 온도에서 24h동안 흡착시킨 다음 아르세나조 Ⅲ에 의한 비색법으로 용액속의 U(Ⅵ)농도를 분석하고 다음식으로 결정하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

여기서 q는 우라니움흡착량(mg/g), C_0과 C는 각각 흡착전과 후의 U(Ⅵ)농도(mg/L), V는 U(Ⅵ)용액의 체적(L), m은 아미독심－술폰산형킬레트수지의 질량(g)이다.

우라니움흡착률의 결정 우라니움흡착률(F)은 랭뮤어흡착등온식으로부터 결정한 우라니움포화흡착량($q_{포}$)에 대한 우라니움흡착량의 비로 결정하였다.

실험결과 및 해석

우라니움흡착의 열력학적특성 아미독심－술폰산형킬레트수지의 우라니움흡착등온선은 그림 1과 같다.

그림 1로부터 아미독심－술폰산형킬레트수지의 우라니움흡착량은 흡착온도가 높아짐에 따라 커진다는것을 알수 있다.

아미독심－술폰산형킬레트수지의 우라니움흡착등온식을 확정하기 위하여 그림 1로부터 프로인들리히흡착등온식

$$\lg q = \frac{1}{n}\lg C + \lg K_{\mathrm{F}}$$

와 랭뮤어흡착등온식

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{포}} + \frac{1}{K_{\mathrm{L}}\, q_{포}}$$

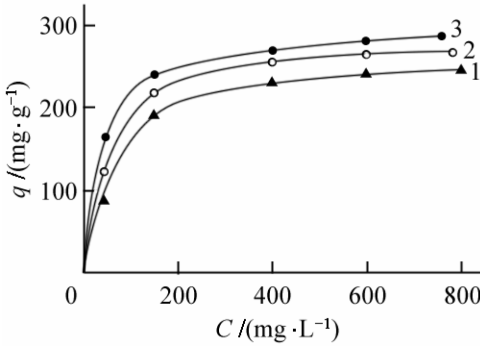


그림 1. 아미독심—술폰산형킬레트수지의 우라니움흡착등온선
1—3은 흡착온도가 각각 293, 313, 333K인 경우

의 결수들을 얻고 식

$$R^2 = \frac{\sum (q_i - \overline{q_i})^2 - \sum (q_i - q_{계})^2}{\sum (q_i - \overline{q_i})^2}$$

으로 해당한 등온식들과의 상관관계를 평가하였다.(표 1) 여기서 q_i 와 $q_{계}$ 는 각각 주어진 온도에서의 흡착량측정값과 계산값, $\overline{q_i}$ 은 q_i 들의 평균값이다.

표 1로부터 아미독심—술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착과정은 랭뮤어흡착등온식에 따른다는것을 알수 있다.

랭뮤어흡착등온식에 해당한 표 1의 자료에 기초하여 결정한 우라니움흡착의 열력학적특성량들은 표 2와 같다.

표 1. 프로인들리히흡착등온식 및 랭뮤어흡착등온식과의 상관관계

T/K	프로인들리히흡착등온식			랭뮤어흡착등온식		
	K_F/(mg·g^{-1})	n	R^2	$q_{포}$/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2
293	25.36	2.713	0.901	274.1	19 830	0.997
313	29.98	2.857	0.920	281.1	24 540	0.998
333	41.33	3.263	0.921	284.0	38 500	0.999

표 2. 랭뮤어흡착등온식에 해당한 표 1의 자료에 기초하여 결정한 우라니움흡착의 열력학적특성량들

T/K	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
293	−20.33		
313	−22.38	16.20	124.2
333	−25.26		

표 2로부터 아미독심—술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착은 자발적으로 진행되는 흡열과정이며 용액속에 존재하는 이온들에 의한 흡착경쟁을 동반한다는것을 알수 있다.

우라니움흡착의 운동학적특성 교반속도와 우라니움흡착률사이의 관계는 표 3과 같다.

표 3. 교반속도와 우라니움흡착률사이의 관계(293K)

교반속도/(r·min^{-1})	100	120	140	150
F	0.892	0.954	0.973	0.974

표 3으로부터 교반속도가 140r/min이상일 때에는 아미독심—술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착이 외부확산의 영향을 거의나 받지 않는다는것을 알수 있다.

아미독심—술폰산형킬레트수지에서 시간에 따르는 우라니움흡착률의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 아미독심—술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착의 반교환시간은 8min이하이고 흡착평형도달시간은 60min정도이다. 이로부터 아미독심—술폰

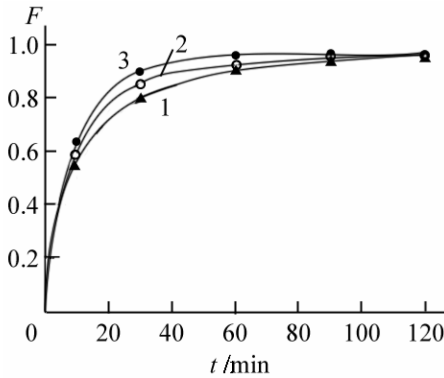


그림 2. 아미독심－술폰산형킬레트수지에서 시간에 따르는 우라니움흡착률의 변화
U(Ⅵ)용액의 농도 200mg/L, 교반속도 140r/min, 1－3은 그림 1과 같음

산형킬레트수지의 우라니움흡착속도가 아미독심흡착제들가운데서 비교적 빠르다는것을 알수 있다.(표 4)

표 4. 몇가지 아미독심흡착제들의 흡착평형도달시간

흡착제의 류형	흡착평형도달시간 /min
아미독심－술폰산형	60
PVA-g-아미독심형	50[1]
아미독심형	120[2]
PVC-아미독심형	180[3]

한편 ln(1-*F*)－*t*관계곡선(그림 3)이 직선으로 되는 구간에서 속도상수를 계산하고 그 값에 기초하여 작성한 ln*k*-1/*T*관계곡선(그림 4)의 각결수로부터 결정한 활성화에네르기는 23.52kJ/mol이며 이로부터 경막확산과정이 률속단계라는것을 알수 있다.

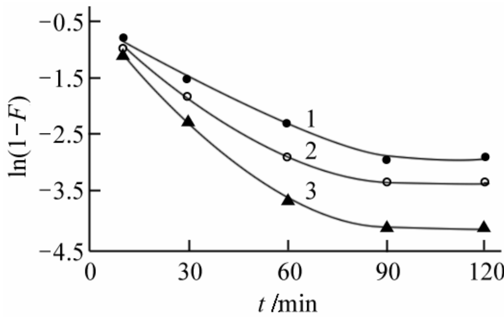


그림 3. ln(1-*F*)－*t*관계곡선
1－3은 그림 1과 같음

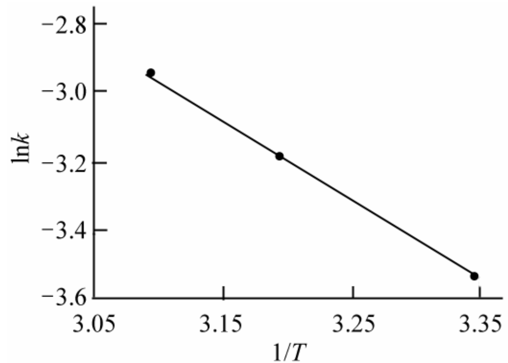


그림 4. ln*k*－1/*T*관계곡선

맺 는 말

1) 아미독심－술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착의 열력학적특성량들은 다음과 같다.

$$\Delta G = -20.33\text{kJ/mol}(293\text{K}),\quad \Delta H = 16.20\text{kJ/mol},\quad \Delta S = 124.2\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

2) 아미독심－술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움흡착의 반교환시간은 8min이하이고 흡착평형도달시간은 60min이다.

3) 아미독심－술폰산형킬레트수지에 의한 우라니움포화흡착량은 293K에서 274.1mg/g이며 흡착반응의 활성화에네르기는 23.52kJ/mol로서 률속단계는 경막확산과정이다.

참 고 문 헌

[1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 11, 92, 주체106(2017).
[2] 전순진 등; 원자력, 1, 18, 1996.
[3] Anyun Zhang; Reactive & Functional Polymers, 63, 143, 2005.
[4] Chi Fang Ting et al.; Chemistry, 56, 11, 1495, 2013.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Thermodynamic and Kinetic Properties of Uranium Adsorption by the Amidoxime-Sulfonic Acid Type Chelating Resin

Jon Sun Jin

We considered the thermodynamic and kinetic properties of uranium adsorption by the amidoxime-sulfonic acid type chelating resin.

The uranium adsorption rate of the amidoxime-sulfonic acid type chelating resin is rather fast among the amidoxime adsorbents.

Key words: uranium, chelating resin

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

탄소가 첨가된 이산화지르코니움단광의 제조

장광남, 김혁

경애하는 최고령도자 **김정은**동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

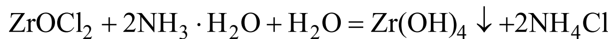
《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에네르기기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주타격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

탄소가 첨가된 이산화지르코니움(ZrO_2)의 물리적 및 화학적특성은 사염화지르코니움($ZrCl_4$)의 거둠률에 직접적인 영향을 미친다.[3]

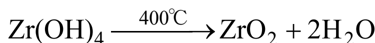
우리는 탄소가 첨가된 ZrO_2단광을 제조하고 그것의 물리적특성을 고찰하였다.

실 험 방 법

ZrO_2의 제조 ZrO_2은 옥시염화지르코니움($ZrOCl_2$)용액에 $NH_3 \cdot H_2O$를 첨가하여 용액의 pH를 4～4.5로 조절하고 침전된 $Zr(OH)_4$을 려과분리하여 $Zr(OH)_4$겔을 얻은 다음 그것을 400℃에서 열분해시켜 제조하였다.[1, 2]



$$ZrOCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2O = Zr(OH)_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$



$$Zr(OH)_4 \xrightarrow{400℃} ZrO_2 + 2H_2O$$

탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 제조 립도가 74μm 이하인 ZrO_2에 고정탄소함량이 98%인 탄소흑과 팔프페액(밀도 1.27g/cm^3)을 ZrO_2：탄소흑：팔프페액=81：14.5：4.5의 질량비로 첨가하고 충분히 혼합한 다음 프레스에서 20MPa로 압축하여 30mm×25mm×20mm의 크기로 성형하였다. 이것을 24h동안 자연건조시키고 110℃에서 2～3h동안 건조시킨 다음 2.6Pa, 700～800℃에서 4h동안 진공소결하여 탄소가 첨가된 ZrO_2단광을 제조하였다.

ZrO_2의 조성분석 ZrO_2의 조성은 X선형광분석기(《ZSX Primus Ⅲ+》)로 분석하였다.

탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 물리적특성량 결정 탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 겉보기밀도(g/cm^3)와 가상기공률(%)은 다음식으로 결정하였다.

$$\rho_{겉} = \frac{m_{건}}{V}$$

$$\varepsilon_{가} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$

여기서 m_1은 충분히 건조시킨 시편의 질량(g), m_2와 m_3은 각각 물을 충분히 흡수시킨 다음 물과 공기속에서 측정한 시편의 질량(g)이다.

탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 누름세기는 자동유압인장기(《TK-8A》)로 측정하였다.

실험결과 및 해석

제조된 ZrO_2의 조성은 표 1과 같다.

표 1. ZrO_2의 조성

성분	ZrO_2	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3
함량/%	98.45	0.74	0.75	0.01	0.05

표 2. 탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 물리적특성

겉보기밀도 /(g·cm^{-3})	가상기공률 /%	누름세기 /MPa
1.23	46.8	40

표 1에서 알수 있는것처럼 제조된 ZrO_2의 순도는 98.45%로서 탄소가 첨가된 ZrO_2단광제조원료의 순도조건(96%이상)을 충분히 만족시킨다.

탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 물리적특성은 표 2와 같다.

맺 는 말

$ZrOCl_2$로부터 ZrO_2을 제조하고 그것을 탄소흑 및 팔프페액과 81 : 14.5 : 4.5의 질량비로 혼합한 다음 압축성형 및 진공소결하여 탄소가 첨가된 ZrO_2단광을 제조하였다.

1) ZrO_2의 순도는 98.45%이다.

2) 탄소가 첨가된 ZrO_2단광의 물리적특성은 겉보기밀도 1.23g/cm^3, 가상기공률 46.8%, 누름세기 40MPa이다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), 56, 2, 96, 주체99(2010).

[2] Yoshikazu Kamenshima et al.; J. Ceramics Society of Japan, 122, 1, 44, 2014.

[3] 熊炳昆; 锆铪冶金, 冶金工业出版社, 146～154, 2006.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Manufacture of the Carbon-added Zirconium Dioxide Agglomerate

Jang Kwang Nam, Kim Hyok

The carbon-added zirconium dioxide agglomerate is manufactured by mixing ZrO_2, carbon black and pulp waste liquor, extruding and sintering under vacuum.

The physical characteristics of the carbon-added zirconium dioxide agglomerate are as follows: the apparent density is 1.23g/cm^3, the virtual porosity is 46.8% and the compressive strength is 40MPa.

Key words: zirconium dioxide, agglomerate

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

AZM-TEDA침지활성탄의 HCN기체흡착에 미치는 습도의 영향

박송연, 박호성

금속침지활성탄을 리용하여 산성을 띠는 유독성기체를 제거할 때 공기속의 습도가 영향을 미친다.[3－5] 그러나 AZM-TEDA(동, 아연, 몰리브덴－트리에틸렌디아민)침지활성탄에 의한 HCN기체의 제거에 미치는 습도의 영향에 대한 구체적인 연구자료는 적다.

우리는 AZM-TEDA침지활성탄의 HCN기체흡착에 미치는 공기 및 침지활성탄층습도의 영향을 고찰하였다.

실 험 방 법

AZM-TEDA침지활성탄의 제조 AZM-TEDA침지활성탄은 탄질활성탄(립도 0.63～1.5mm, 비표면적 975m^2/g, 기공도 0.75m^3/g)에 동과 아연, 몰리브덴, TEDA를 각각 5.5～7.5, 2～3, 1.5～2.5, 2%로 침지시켜 제조하였다.[2]

공기와 침지활성탄층에서의 습도조절 공기의 습도는 습도조절탑(그림 1)으로 조절하였으며 AZM-TEDA침지활성탄층의 습도는 해당한 습도의 공기를 1L/min의 류량으로 3h동안 통과시켜 보장하였다.

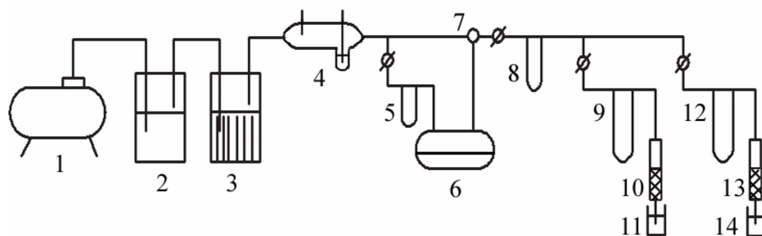


그림 1. 유지시간측정장치의 구성도
1－압축기, 2－흡수탑, 3－습도조절탑, 4－건습구온도계, 5, 8, 9, 12－류량계, 6－HCN액체증발기, 7－혼합구, 10, 13－흡착관(직경 20mm), 11, 14－검출시약

HCN기체의 농도결정 10개의 투명한 병에 검출시약(벤지딘－초산동용액)을 각각 10mL씩 넣은 다음 이 병들에 HCN기체의 농도가 각각 0.3, 0.6, ⋯, 3.0mg/L인 공기를 1L/min의 류량으로 10s동안 작용시키고 이때 나타나는 검출시약의 색을 매 농도에서의 기준색으로 정하였다. 그리고 AZM-TEDA침지활성탄층을 통과하는 HCN기체의 농도를 이 기준색들과 비교하여 공기속에서의 HCN기체농도를 결정하였다.

침지활성탄의 유지시간결정 AZM-TEDA침지활성탄의 유지시간은 흡착관 10(그림 1)에 27mm의 높이로 충전된 AZM-TEDA침지활성탄층으로 HCN기체농도가 3mg/L인 공기를 1L/min의 류량으로 통과시키면서 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 결정하였다.

실험결과 및 해석

HCN기체가 포함되여있는 공기와 AZM-TEDA침지활성탄층의 상대습도에 따르는 유지시간의 변화는 그림 2와 같다.

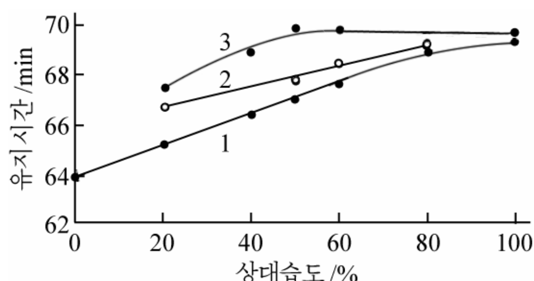


그림 2. HCN기체가 포함되여있는 공기와 AZM-TEDA침지활성탄층의 상대습도에 따르는 유지시간의 변화
1－공기, 2－침지활성탄층, 3－공기 및 침지활성탄층

그림 2에서 보는바와 같이 HCN기체가 포함되여있는 공기 또는 침지활성탄층의 상대습도가 높아짐에 따라 유지시간은 거의나 선형적으로 증가한다. 그것은 HCN기체가 수분에 용해되여 해리되는 결과로 흡착량이 증가되기때문이다.

한편 공기와 침지활성탄층의 상대습도가 동시에 높아지는 경우에는 상대습도가 각각 50%일 때까지 유지시간이 증가하며 상대습도가 그 이상으로 높아지면 유지시간이 거의나 일정하다. 그것은 침지활성탄을 뒤덮고있는 물이 HCN기체에 대한 용해작용과 함께 차폐작용을 하기때문이다.

이로부터 공기와 침지활성탄층의 상대습도가 50%이하이면 HCN기체흡착에 유리하며 50%이상인 경우에도 상대습도가 큰 영향을 미치지 않는다는것을 알수 있다.

HCN기체가 포함되여있는 공기의 AZM-TEDA침지활성탄층통과시간에 따르는 HCN기체의 농도변화는 그림 3과 같다.

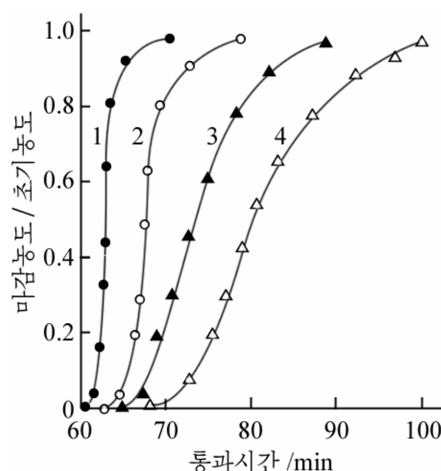


그림 3. HCN기체가 포함되여있는 공기의 AZM-TEDA침지활성탄층통과시간에 따르는 HCN기체의 농도변화
1－4는 공기의 상대습도가 각각 0, 20, 50, 80%인 경우

그림 3에서 알수 있는바와 같이 공기의 상대습도가 높아짐에 따라 침지활성탄층을 통과한 HCN기체의 농도는 낮아지며 침지활성탄의 유지시간은 7%정도까지 더 증가한다.

맺 는 말

AZM-TEDA침지활성탄으로 HCN기체를 흡착할 때 공기의 상대습도가 높아짐에 따라 유지시간은 7%정도까지 더 증가한다. 그리고 공기와 침지활성탄층에서의 상대습도가 동시에 높아지는 경우에 50%까지는 유지시간이 증가하고 그 이상의 상대습도에서는 유지시간이 거의나 일정하다.

참 고 문 헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), 62, 8, 77, 주체105(2016).
[2] 한경준; 화학과 화학공학, 2, 34, 주체99(2010).
[3] J. A. Rossi et al.; Acivated Carbon, 3, 657, 1993.
[4] J. M. Oliver et al.; Chemical Engineering and Processing, 44, 1181, 2005.
[5] D. T. Daughty et al.; EP 405404, 1990.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Influence of Humidity on the Adsorption of HCN Gas over AZM−TEDA Impregnated Activated Carbon

Pak Song Yon, *Pak Ho Song*

On the case of HCN gas adsorption by AZM−TEDA impregnated activated carbon, the retention time increases more to about 7% with the increase of the relative humidity of air. And the retention time hardly changes when the relative humidities of air and impregnated activated carbon layer are more than 50%.

Key words: activated carbon, humidity

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

록주석의 열분해에 대한 연구

우영남, 박현

위대한 수령 **김일성**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자들은 우리 나라의 현실이 요구하는 문제를 연구하여야 하며 우리 인민에게 필요한것을 만들어 내기 위하여 노력하여야 합니다.》(《**김일성**전집》 제35권 374페지)

록주석($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)은 인민경제 여러 분야에서 널리 쓰이고있는 금속베릴리움, 산화베릴리움(BeO)을 비롯한 베릴리움화합물, 베릴리움합금의 원료이다.[1]

록주석에서의 BeO함량은 14%정도[2, 3]이지만 우리 나라에서 채굴되는 록주석은 BeO 함량이 상대적으로 낮고 SiO_2, Fe_2O_3, K_2O함량이 상대적으로 높은것이 특징이며 이것은 록주석의 열분해특성에서 일정한 차이를 나타낸다.

우리는 우리 나라에서 채굴되는 록주석의 열분해특성과 석회석을 융제로 첨가할 때 록주석의 열분해에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

실 험 방 법

록주석시료에 대한 열분석은 열질량분석기(《TGA-50H》)와 시차열분석기(《DTA-50》)로, 결정구조해석은 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로 하였다.

록주석의 열분해률은 다음과 같이 결정하였다. 먼저 립도가 75μm 이하이고 BeO함량이 각이한 록주석시료에 같은 립도범위의 석회석분말을 2∶1의 질량비로 혼합하고 주어진 온도의 고온소결로에서 일정한 시간동안 열분해시킨 다음 얻어진 유리질의 용융물을 20℃의 물속에서 랭각시키고 립도가 75μm 이하로 되도록 분쇄하였다. 이 분말을 짙은 류산으로 침출하고 찌끼속의 베릴리움량을 선행연구[4]의 방법으로 결정한 다음 초기량에 대한 백분률로 열분해률을 계산하였다.

실험결과 및 해석

록주석의 열분해특성 록주석의 TGA곡선과 DTA곡선은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 록주석의 질량은 700～900℃에서 급격하게 감소된 다음 다시 일정해지며 BeO함량이 낮을수록 질량변화가 크다. 또한 700～900℃에서 흡열효과가 나타난다. 그것은 록주석결정에 남아있는 수분이 700～900℃에서 탈수되기때문이라고 볼수 있다.

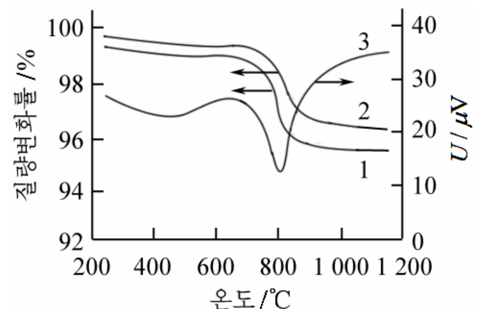


그림 1. 록주석의 TGA곡선(1, 2)과 DTA곡선(3)
BeO함량: 1－8.1%, 2, 3－10.5%

한편 그림 2로부터 록주석은 1 350℃에서 1h동안 가열하여도 결정구조를 유지하지만 석회석이 융

제로 혼합된 경우에는 이 가열조건에서 완전한 구조파괴를 일으킨다는것을 알수 있다.

그리고 룩주석+석회석혼합물에 대한 DTA곡선(그림 3)으로부터 룩주석결정의 열분해는 700～900℃에서의 탈수, 900～950℃에서의 석회석분해, 1 250～1 350℃에서의 구조파괴 및 석회석분해로 생성된 CaO에 의한 새로운 화합물의 형성 등의 과정을 거친다는것을 알수 있다.

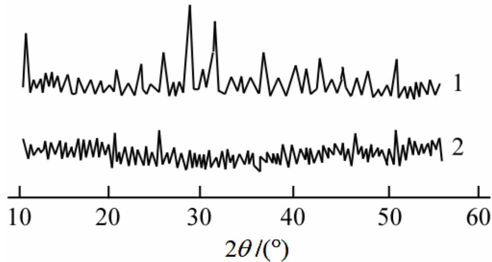


그림 2. 가열처리한 룩주석(1)과 룩주석+석회석혼합물(2)의 XRD도형

가열온도 1 350℃, 가열시간 1h, 룩주석에서 BeO의 함량 10.5%

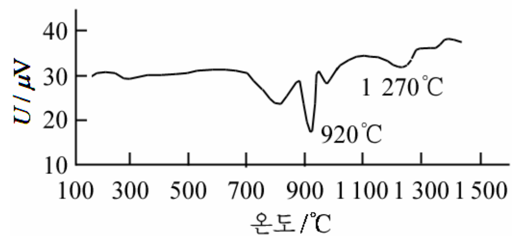


그림 3. 룩주석+석회석혼합물에 대한 DTA곡선

룩주석에서 BeO의 함량 10.5%

룩주석의 열분해에 미치는 인자들의 영향 룩주석+석회석혼합물에서 CaO와 SiO_2의 물질량비에 따르는 열분해률의 변화는 그림 4와 같다.

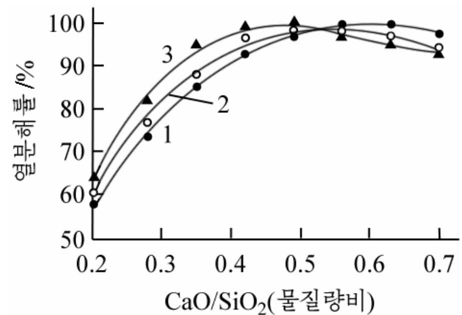


그림 4. 룩주석+석회석혼합물에서 CaO와 SiO_2의 물질량비에 따르는 열분해률의 변화

1－3은 룩주석에서 BeO의 함량이 각각 6.4, 8.1, 10.5%인 경우, 가열조건은 그림 2와 같음

그림 4로부터 BeO함량이 6.4～10.5%인 룩주석을 95%이상 열분해시키는데 적합한 CaO와 SiO_2의 물질량비는 0.47～0.59라는것을 알수 있다.

한편 그림 5로부터 룩주석의 열분해률을 95%이상으로 보장하자면 1 350℃에서 1h동안 가열하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

열분해된 룩주석+석회석용융물을 랭각시키는 과정에 룩주석의 일부가 재결정화된다. 그러므로 룩주석의 열분해률을 높이자면 적합한 랭각조건을 조성하여야 한다.

용융물랭각조건과 룩주석열분해률사이의 관계는 그림 6과 같다.

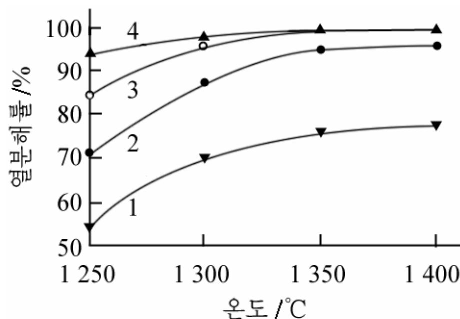


그림 5. 룩주석+석회석혼합물의 가열온도에 따르는 열분해률의 변화

1－4는 가열시간이 각각 30, 45, 60, 75min인 경우, 룩주석에서 BeO의 함량 10.5%

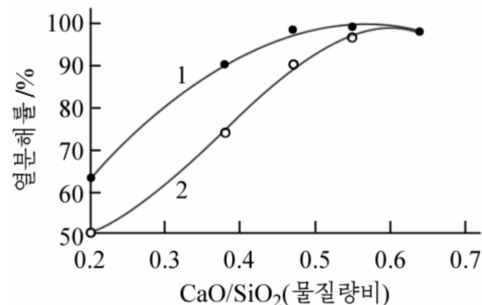


그림 6. 용융물랭각조건과 룩주석열분해률사이의 관계

1－20℃의 물속에서 랭각시키는 경우,
2－공기속에서 랭각시키는 경우,
기타 조건은 그림 2와 같음

그림 6에서 보는바와 같이 용융물을 20℃의 물속에서 랭각시키면 공기속에서 랭각시키는 경우보다 록주석의 열분해률이 높으며 CaO와 SiO_2의 물질량비가 커짐에 따라 열분해률에 미치는 랭각매질의 영향이 감소된다. 이로부터 CaO는 용융물에서 일어나는 록주석의 재결정화를 방지하는 역할을 하며 록주석의 열분해률을 높이기 위하여서는 용융물을 20℃의 물속에서 랭각시켜 랭각속도를 높이거나 CaO와 SiO_2의 물질량비를 증가시켜야 한다는 것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 록주석은 1 350℃에서 1h동안 가열하여도 결정구조를 유지하지만 석회석이 융제로 혼합된 경우에는 이 가열조건에서 완전한 구조파괴를 일으킨다.

2) 록주석+석회석혼합물에서 CaO와 SiO_2의 물질량비를 0.47～0.59로 보장하고 1 350℃에서 1h동안 열분해시킨 다음 용융물을 20℃의 물속에서 랭각시키면 록주석의 열분해률을 95%이상으로 높일수 있다.

참 고 문 헌

[1] 王圈库; 机电产品开发与创新, 25, 4, 19, 2015.
[2] 刘柳辉; 稀有金属与硬质合金, 30, 4, 25, 2002.
[3] 符剑刚 等; 稀有金属与硬质合金, 37, 1, 40, 2009.
[4] 谢奕斌 等; 湖南有色金属, 27, 1, 61, 2011.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

On the Thermal Decomposition of Beryl

U Yong Nam, *Pak Hyon*

We considered the thermal decomposition character of beryl and the influences of factors on the thermal decomposition of beryl under the condition that the limestone was added as a flux.

Key words: beryl, thermal decomposition

김일성종합대학학보 주체108(2019)년
화 학 제65권 제4호

리티움－류황축전지의 리티움음극과 전해액의 발전추세

리충남, 김덕성

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《모든 과학자, 기술자들이 과학기술발전의 추세에 맞게 첨단과학과 기초과학발전에 힘을 넣어 나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우도록 하여야 합니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제20권 62페지)

새로운 에네르기기술이 매우 빨리 발전하고 손전지와 전기자동차 등 여러 분야의 기술이 급속히 발전함에 따라 고에네르기밀도2차전지의 연구개발과 응용은 매우 큰 주목을 끌고있다.

리티움－류황축전지는 비용량이 크고 원가가 눅으며 환경오염이 없는 등의 우점을 가지고있는것으로 하여 현재 제일 전망성있는 전원의 하나로 주목되고있다. 그러나 일부 문제점들로 하여 리티움－류황축전지는 실용화되지 못하고있다. 중요한 문제의 하나는 방전과정에 양극에서 중간생성물인 용해성을 가진 높은 산화상태의 사슬이 긴 폴리류황이 생기고 이것이 금속리티움음극에로 확산되면서 리티움과 반응하여 중간산화상태의 짧은 사슬을 가진 폴리류화리티움 혹은 전해액에 풀리지 않는 Li_2S_2, Li_2S를 생성하는것이다. 짧은 사슬을 가진 폴리류화리티움은 농도확산으로 다시 류황양극으로 돌아와 긴 사슬을 가진 폴리류황으로 산화된다. 이 과정이 반복되면서 양극활성물질이 소모되고 동시에 음극의 부식 및 부동태화가 일어나 전지의 효률이 떨어지게 된다.

현재 리티움－류황축전지의 연구방향은 주로 양극재료의 특성개선과 함께 합리적인 전해액개발 및 리티움음극보호 등에 집중되고있다.[1－5]

리티움－류황(Li－S)축전지는 높은 비용량(1 672mAh/g)과 에네르기밀도(2 600Wh/kg)를 가진 전기화학에네르기저장장치로서 비용량은 리티움이온축전지의 약 5배이다.

론문에서는 최근 리티움－류황축전지를 개발하는데서 나서는 중요한 문제들인 리티움음극보호와 전해액의 개발측면에서 이룩된 성과들을 서술하였다.

1. 전 해 액 계

일반적으로 리티움－류황축전지의 전해액은 전기전도도가 크고 분해전압이 높으며 리티움음극에 대하여 안정해야 한다. 이러한 리티움－류황축전지의 전해액으로는 크게 3가지 즉 유기전해액, 고분자전해질(겔전해질), 고체자기전해질이 있다.

유기전해액 액체전해액계에서는 방전과정에 중간생성물로 폴리류화리티움이 생기는데 이것이 전해질용액속에 용해되여 리티움－류황전지성능에 중요한 영향을 줄수 있다.[1, 4]

유기전해질로는 주로 리티움염들인 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 등이 쓰인다.[2, 4] 용매는 녹음점이 낮고 끓음점이 높으며 증기압이 낮고 유전률이 크며 점도가 작아야 한다. 또한 동작온도범위가 넓고 전기전도도가 커야 한다.

이러한 용매들로는 에테르들이 있는데 일반적으로 혼합유기용매를 리용한다. 많이 리용하는 용매로는 1,3－디옥솔(DOL), 디메틸에테르(DME), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME) 등이다. 선행연구[1]에서는 1mol/L $LiClO_4$/(DME＋DOL)전해액에서 리티움－류황축전지의 전기화학적성능에 미치는 용매조성의 영향을 연구하였다. DME는 좋은 산화환원반응분위기를 제공해주지만 너무 많이 넣으면 축전지의 계면저항을 증가시킨다. DOL을 과잉량 넣으면 축전지의 순환안정성에 영향을 미친다. 그러므로 이 두가지 용매를 혼합하여 리용하는것이 좋은데 제일 좋은 혼합비는 1：2(체적비)이다.

1mol/L $LiCF_3SO_3$/(DOL+DME)전해액에서 용매의 조성비가 1：1(체적비)일 때 류황전극의 전기화학적특성이 가장 좋으며 0.4mA/cm^2의 전류밀도로 2.6～1.5V까지 련속 충방전시킬때 1차 및 50차에서 비용량은 각각 1 050, 600mAh/g에 달한다.[2] 또한 세가지 용매 DME＋TEGDME＋DOL의 가장 합리적인 체적비는 2：2：1이며 DOL의 함량이 낮을수록 비용량이 증가하고 DME의 함량이 낮을수록 평균방전전압이 높아진다.[3] 용매와 용질이 류황축전지전극의 전기화학적특성에 미치는 영향은 크며 류황전극에서 평탄부전압이 떨어지는것은 전해액의 점도와 관련된다.

폴리류화리티움에 대한 이온액체의 용해도는 매우 작으며 따라서 이온액체를 쓰면 폴리류화리티움의 용해를 억제하고 전극의 안정성을 유지할수 있다.[1] 그러나 이온액체에 대한 연구는 아직 광범하게 진행되지 못하고있으며 실용화에서도 많은 문제점들이 존재하고있다.

고분자전해질(겔전해질) 고분자전해질은 류동성유기전해액이 아니기때문에 류황이나 폴리류화물이 용해되지 않으며 리티움－류황축전지의 순환수명이 짧은 문제를 해결할수 있다. 선행연구[2]에서는 TEGDME를 겔화제로, 불화비닐리덴과 륙불화프로필렌의 공중합물(P(VDF－HFP))을 용매로, $LiPF_6$을 리티움염으로 하여 비전기전도도가 0.499mS/cm인 겔상태의 전해질을 제조하였다. 이 전해질을 리용하여 0.14mA/cm^2의 전류밀도에서 충방전시키면 1차때 방전비용량은 765mAh/g이다.

나노SiO_2을 첨가한 P(VDF－HFP)는 비전기전도도가 1.2mS/cm인 1mol/L $LiPF_6$/(PC(탄산프로필렌)+EC(탄산에틸렌)+DEC(탄산디에틸에스테르))전해액을 흡수하는데 여기에 류황과 활성탄나노복합재료를 넣어 양극을 만든 다음 리티움－류황축전지에 리용한다. 이 경우 류황의 리용률은 90%정도이며 0.3mA/cm^2의 전류밀도에서 1～3V로 충방전시킬 때 1차와 순환안정상태에서의 비용량은 각각 800, 440mAh/g이다.[1]

또한 PAN(폴리아닐린)/S복합재료와 P(VDF－HFP)전해액을 리용한 전지를 0.2mA/cm^2의 전류밀도로 1～3V에서 충방전시키면 1차 및 50차에서 비용량은 각각 850, 600mAh/g이다.

볼밀법을 리용하여 Ti_nO_{2n-1}(n=1, 2)을 복합중합물전해질인 $(PEO)_{10}LiCF_3SO_3$에 첨가하여 중합물전해질의 이온전도도를 크게 높일수 있다.[1] 이 전해질을 리용한 경우 90℃, 100mA/cm^2의 전류밀도, 동작전압 1.7～3.2V에서 비용량은 1 400mAh/g에 달한다.

ZrO_2을 넣은 나노복합물전해질 NCPE($(PEO)_{10}LiCF_3SO_3$+10% ZrO_2)는 리티움이온전도도를 높일수 있다.(70℃에서 0.1～1mΩ/cm[2]) 90℃에서 0.05C로 1.7～2.6V에서 충방전시키면 Li/NCPE/S전지의 비에네르기는 2 025Wh/L, 전류효률은 거의 100%에 달한다.

전지순환특성을 개선하기 위하여 ZSM－5분자채와 폴리비스플루우오로에틸렌을 혼합하고 여기에 전해액을 침적시켜 겔전해질을 합성하였는데 이 겔전해질은 비교적 높은 흡수

률과 이온전도도, 리티움이온이동률을 가진다.[1] 리티움염과 용매, 안개모양의 이산화규소나노립자를 메틸알콜속에서 혼합하여 반고체상태의 전해질을 얻고 여기에 류황과 활성탄복합재료를 넣어 만든것을 양극으로 하여 시험전지를 제조하였는데 308K에서 0.05C로 충방전시켰을 때 1차방전용량은 1 370mAh/g으로서 리론용량의 80%에 달하였으나 10차때에는 600mAh/g으로 낮아졌다. 전극물질의 리용률이 낮은 원인은 양극과 전해액계면우에 Li_2S가 응집되는데 있다고 볼수 있다.

겔전해질의 성능은 유기전해액보다 낮은데 그 원인은 겔전해질의 전기전도도가 작고 기계적안정성이 나쁘며 겔전해질과 전극사이의 계면전기저항이 크기때문이다.

고체자기전해질 고체자기전해질은 일반적으로 리티움염과 일부 나노자기재료를 중합물에 삽입시켜 전해질이 이온전도성을 가지게 하며 류화물이 전해액에 용해되는것을 막아준다.

보통 방온도에서 완전고체자기전해질들의 이온전도도가 상대적으로 작기때문에 비교적 높은 온도에서도 리용할수 있다. 그러나 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$을 고체전해질로, 류황/탄소복합재료를 양극으로, 알루미니움박지와 리티움판쌍층금속박지를 음극으로 하여 500MPa의 압력으로 성형하여 완전고체상태의 리티움－류황축전지를 제조하면 50차 충방전후에도 방전용량이 1 000mAh/g이였다.[1] 또한 단사류황을 양극으로, 아세틸렌흑을 전도제로, Li_2S-P_2유리도자기를 고체전해질로 하는 리티움－류황축전지를 제조하고 －20～80℃에서 특성을 검토하였는데 10차방전비용량은 1 400mAh/g, 200차에서는 850mAh/g이였다.

다른 연구자[2]들도 $Li_2S-P_2S_5$전해질을 리티움－류황축전지에 리용하였다. 0～80℃에서 이 전해질의 이온전도도는 1×10^{-4}～5×10^{-3}S/cm이며 0.05C에서 최대비용량은 1 200mAh/g이였다.

2. 리티움음극의 보호

리티움－류황축전지의 방전과정에 생기는 양극중간생성물인 폴리류화리티움은 전해액에 용해된 후 농도확산으로 음극에로 확산되여 리티움과 반응하면서 리티움침상결정을 형성, 성장시키거나 음극의 분말화를 일으켜 전지의 성능에 영향을 준다. 리티움음극표면에 한층의 보호막을 형성시키는 방법으로 전해액이 리티움음극에 침식되는것을 억제시키고 리티움－류황축전지의 충방전효률과 순환성능을 높이며 안정성이 나빠지는것을 감소시킬수 있다.[1]

흔히 리용되는 보호대책은 전지를 조립하기 전에 리티움을 보호하는것이다.[1, 2, 5]

이 예비처리의 목적은 리티움표면에 하나의 보호막을 형성하고 전해액이 리티움과 직접 접촉하지 못하게 하여 전해액에 용해된 폴리류화리티움이 리티움을 부식시키는것을 막고 전지의 성능을 높이는데 있다. 실례로 1차침적법으로 리티움음극표면에 이온전도층과 중합물층을 포함하는 복합보호막을 형성시키면 리티움－류황축전지의 순환수명을 현저히 개선할수 있다. 일부 연구자[1]들은 리티움음극판을 $Si(OC_2H_5)_4$용액속에서 예비처리하는 경우 100차순환후에도 저항변화가 매우 작다고 밝혔다.

다른 하나의 보호대책은 전해액속에 첨가제를 넣어 첨가제와 리티움이 반응하여 보다 안정한 보호막을 형성시키는것이다.

전해액첨가제에 의한 음극보호에는 두가지 물림새가 있다.[2]

첫째로, 흡착 혹은 전기화학반응을 통하여 리티움표면에 한층의 보호막을 형성시키는것이다.

둘째로, 폴리류화리티움과 반응하여 리티움에 대한 부식을 감소시키는것이다.

전해액에 Li_2S_6이 존재할 때 $LiNO_3$을 첨가하면 리티움표면에 한층의 보호막을 형성하여 전하이동저항을 작게 하고 류황의 충방전반응이 보다 안전하게 진행될수 있다.[2] 0.38mol/L $LiN(SO_2CF_3)_2$/DOL전해액에 0.31mol/L $LiNO_3$을 첨가하고 2.5～1.7V, 0.42mA/cm^2에서 방전시키고 0.24mA/cm^2에서 충전시킬 때 1차방전비용량(1 150mAh/g)은 첨가하지 않았을 때(650mAh/g)보다 증가하였다.

연구자들은 양극과 음극재료의 특성개선 및 전해질계의 최적화 등의 연구를 통하여 점차 전지의 성능을 개선하고 상업화를 다그치고있다. 연구개발과정에 많은 새로운 재료들이 좋은 성능과 응용전망을 나타내고있다. 새로운 재료의 개발과 응용, 공정기술의 개선, 전지성능개선에 대한 연구 등은 앞으로의 중요한 연구방향으로 되고있다.

참 고 문 헌

[1] 张静; 电池工业, 19, 1, 41, 2014.

[2] 李云钽; 电池, 43, 5, 2013.

[3] 李红; 电池, 42, 3, 2012.

[4] 万文博; 化学进展, 25, 11, 1830, 2013.

[5] 张勇; 电池工业, 14, 2, 121, 2009.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Development Trends of Lithium Anode and Electrolyte in Lithium-Sulfur Battery

Ri Chung Nam, Kim Tok Song

The lithium-sulfur(Li－S) battery is a electrochemical energy storage device that has a high specific capacity(1 672mAh/g) and energy density(2 600Wh/kg) and its specific capacity is about five times than that of Li-ion battery. We discussed the electrolytes and protection of lithium anode in the lithium-sulfur battery.

Key words: lithium-sulfur battery, organic electrolyte, lithium anode

주체108(2019)년 차례묶음

제 1 호

제2호

제3호

제4호

Juche 108(2019)－Arrangement Bundle

Number 1

Number 2

Number 3

Number 4

JOURNAL OF
KIM IL SUNG UNIVERSITY
Chemistry

Vol. 65 No. 4
JUCHE 108(2019)
(SN 578)

CONTENTS

CONTENTS

Issued by
PUBLISHING HOUSE OF **KIM IL SUNG** UNIVERSITY

김일성종합대학학보 화학

주체108(2019)년 제65권 제4호
(루계 제578호)

낸 곳 **김일성**종합대학출판사
인쇄소 **김일성**종합대학인쇄공장
인쇄 주체108(2019)년 11월 10일 발행 주체108(2019)년 11월 20일

ㄱ－1972316

값 200원

DPR Korea
Address: Ryongnam-dong, Ryomyong Street,
Taesong District, Pyongyang
E-mail: ryongnamsan@star-co.net.kp
Fax: 0085-02-381-4410, 0085-02-381-4427

정기간행물번호
제19924호